ELEKTRONENBEUGUNGSUNTERSUCHUNG AN FLÜSSIGKEITEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Günter Roth

aus Plauen

1961

ELEKTRONENBEUGUNGSUNTERSUCHUNG AN FLÜSSIGKEITEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Günter Roth

aus Plauen

1. Referent: Prof. Dr. H. Lassen

2. Referent: Prof. Dr. R. Hosemann

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 2. 1961

Tag der Promotion: 16. Okt. 1961

Inhaltsverzeichnis

1.1 Einleitung 1

1.2 Die vergleichende Untersuchungsmethode 2

1.3 Experimentelle Versuchsanordnung 5

1.4 Apparaturbeschreibung 6

1.4.1 Elektronenquelle 8
1.4.2 Beugungskammer 9
1.4.3 Kameraraum 13

1.5 Benutztes Filmmaterial 14

1.6 Wellenlängenbestimmung und Fehlerabschätzung 15

1.7 Experimentelle Einzelheiten zum Aufnahmeverfahren . . . 18

2. Untersuchungen an aliphatischen Flüssigkeiten

2.1 Trennung der beobachteten Interferenzen in inner- und zwischenmolekulare Interferenzen 21

2.2 Flüssigkeitsordnung des Glykols und Glyzerins 25

2.3 Abhängigkeit der Flüssigkeitsordnung von der Molekülform 29

3. Untersuchungen an aromatischen Flüssigkeiten

3.1 Gemessene Braggabstände 33

3.2 Flüssigkeitsordnung des α-Br-Naphthalins 34

3.3 Flüssigkeitsordnung des Benzols nach S. Katzoff und nach W.C. Pierce 35

3.4 Vergleich Benzol - α-Br-Naphthalin 37

3.5 Vergleich Benzol - Anilin 39

3.6 Vergleich von Anilin mit Dimethyl- und Diäthylanilin und Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse 40

3.7 Flüssigkeitsordnung bei großem Dipolmoment (Nitrobenzol) 42

4. Untersuchung von Wasser

4.1 Elektronenbeugung an Waserfolien 45

4.2 Deutung der Wasserbeugungsringe 50

4.2.1 Die drei äußeren Beugungsringe 50
4.2.2 Bestimmung von Abstandsschwankungen 56
4.2.3 Der innerste Wasserbeugungsring 57

4.3 Ergebnis der Elektronenbeugungsuntersuchung von Wasser . . . . . .

4.4 Anhang: Berechnung der Streuintensität der Übermoleküle $(H_2O)_m$ des Wassers und Bestimmung der dabei auftretenden mittleren Abstandsschwankungen . . . . . .

5.1 Schlußbemerkung über experimentelle Erfahrungen bei der Anwendung der Elektronenbeugungsmethode auf die Untersuchung von Flüssigkeiten . . . . . .

5.2 Zusammenfassung . . . . . .

Literaturverzeichnis . . . . . .

1.1 Einleitung

Im Jahre 1912 hatten M. v. LAUE, W. FRIEDRICH und P. KNIPPING die Röntgenstrahlinterferenzen an Kristallen entdeckt. Wenige Jahre später machten dann P. DEBYE und P. SCHERRER [1] die ersten Röntgenbeugungsaufnahmen von Flüssigkeiten. Dies geschah damals (und meist auch in der Folgezeit) in der Weise, daß ein möglichst gut gefilterter Röntgenstrahl einen etwa einen Millimeter dicken Strahl der zu untersuchenden Flüssigkeit durchsetzte. Die dabei entstehende Streustrahlung wurde auf einem hinter dem Objekt befindlichen Film registriert. Die so erhaltenen Röntgenaufnahmen zeigten mehrere diffuse Ringe, und es konnte einwandfrei nachgewiesen werden, daß es sich dabei um Beugungserscheinungen handelte. Derartige Debye-Scherrer-Ringe entstehen bekanntlich bei sogenannten "Pulverobjekten", die aus einer großen Zahl regellos zueinander liegender Kriställchen bestehen. DEBYE und SCHERRER nahmen zunächst an, daß die Pulverdiagramme der von ihnen untersuchten mehratomigen Flüssigkeiten[1]) durch Interferenzen innerhalb der einzelnen Moleküle zustande kommen würden, denn diese sind auf Grund ihres geordneten Aufbaus aus Atomen den Kriställchen eines Kristallpulvers vergleichbar. W.H. KEESOM [2] konnte dann aber auch bei einer streng einatomigen Flüssigkeit - verflüssigtem Argon - Beugungsringe nachweisen. Da das einzelne Atom derartige Beugungserscheinungen nicht hervorbringen kann, war damit gezeigt, daß in der flüssigen Phase noch größere, über die einzelnen Flüssigkeits-"Bausteine" hinausgehende geordnete Bereiche existieren müssen. Weitere Belege für diese zunächst unerwartete Flüssigkeitsordnung ergaben sich durch eine große Zahl von Röntgenbeugungsuntersuchungen, vor allem von G.W. STEWART und Mitarbeitern (z.B. [3], [4], [5]).

An Elektronenbeugungsuntersuchungen auf diesem Gebiet gab es bisher lediglich zwei Arbeiten von L.R. MAXWELL [6], [7], die sich im wesentlichen mit der Elektronenbeugung an Diffusionspumpenölen beschäftigten. Die Beschränkung auf diese speziellen Flüssigkeiten war bedingt durch die Notwendigkeit, das

---

[1]) Flüssigkeiten werden als mehratomig bezeichnet, wenn sie aus Molekülen bestehen.

Untersuchungsobjekt in das Vakuum einer Elektronenbeugungsapparatur einführen zu müssen. Der Dampfdruck mußte deshalb stets kleiner als 10^{-3} Torr sein.

Bei vorliegender Arbeit sollte versucht werden, den Anwendungsbereich der Elektronenbeugung auch auf Flüssigkeiten mit höherem Dampfdruck auszudehnen. Insbesondere interessierten d bei Elektronenbeugungsaufnahmen von Wasser als Ergänzung zu den bisher davon bekannten Röntgenbeugungsaufnahmen [8] bis [Außerdem wurden aus dem Bereich der organischen Substanzen je eine Gruppe aliphatischer und aromatischer Flüssigkeiten untersucht. Auch von diesen Flüssigkeiten waren zum Teil schon Röntgenbeugungsaufnahmen gemacht worden [5], [14], [15]. Es ergaben sich so Vergleichsmöglichkeiten zwischen beiden Untersuchungsverfahren. Mit einer Ausnahme existierten von den hie untersuchten Flüssigkeiten noch keine Strukturvorstellungen. Derartige Aussagen konnten bei vorliegender Arbeit unter Anwendung der im folgenden noch näher beschriebenen vergleichenden Untersuchungsmethode gemacht werden. Fourieranalysen der Streustrahlung waren wegen zu starker Mehrfachstreuung der Elektronen nicht möglich.

1.2 Die vergleichende Untersuchungsmethode

Das Prinzip der vergleichenden Untersuchungsmethode besteh darin, daß man Größe und Gestalt der Flüssigkeitsmoleküle variiert und die Beugungsbilder der verschiedenen Substanzen dann vergleicht. Dabei zeigt sich, von welcher der Abmessunge des Einzelmoleküls (etwa der Länge oder Breite) eine beobachtete Interferenz abhängt, wodurch Aussagen über die bestehend Ordnung möglich werden. So hatte z.B. STEWART [3] von einer ganzen Reihe flüssiger Kohlenwasserstoffe Beugungsaufnahmen gemacht und dabei immer den gleichen Beugungsring erhalten, der insbesondere unabhängig war von der Länge der einzelnen Kohlenwasserstoffmoleküle C_nH_{2n+2}. Es lag deshalb nahe, ihn mit der einheitlichen Moleküldicke senkrecht zur Molekülläng achse in Verbindung zu bringen.

Bei Anwendung der BRAGGschen Gleichung

$$2d \cdot \sin \vartheta/2 = \lambda \qquad (1)$$

ergab sich ein zugehöriger Braggabstand[1]) von 4,6 Å. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem von anderen Untersuchungen [16] her bekannten seitlichen Durchmesser von Kohlenwasserstoffketten. Nach STEWART besteht deshalb die Flüssigkeitsordnung der flüssigen Kohlenwasserstoffe in bevorzugter Parallelorientierung der einzelnen Molekül-"Stäbe" (Abb.1). Denn in dem so entstehenden "Strichgitter" von parallelliegenden Molekülen kann jeder einzelne "Gitterstrich" - gebildet aus in Moleküllängsrichtung hintereinanderliegenden Molekülen - als Netzebene aufgefaßt werden, wobei der zugehörige Netzebenenabstand in Übereinstimmung mit dem Experiment durch die Moleküldicke D gegeben ist.

Abb. 1 Parallelorientierung der Molekül-"Stäbe" in den flüssigen Kohlenwasserstoffen (schematisch) nach STEWART (⊢——⊣ einzelnes Kohlenwasserstoffmolekül).

Deswegen kann dann auch die an diesen Flüssigkeiten beobachtete Interferenz in der von den Kristallinterferenzen her bekannten Weise entstanden gedacht werden durch Reflexion des Primärstrahls an solchen durch parallelliegende Moleküle gebildeten "Netzebenen"-Scharen. Dabei kommt es nur auf die Normalenabstände der mit Atomen belegten Ebenen an. Deshalb wird diese Interferenz auch nicht beeinträchtigt durch die in Abb. 1 skizzierten Unregelmäßigkeiten innerhalb der einzelnen "Netzebenen", entstanden durch fehlende Bindungen zwischen hintereinanderliegenden Molekülen.

Recht eindrucksvolle Modellversuche von H.A. STUART [17] (Schüttelversuche mit kleinen, den Einzelmolekülen nachgebil-

---

[1])Unter "Braggabstand" sei hier und im folgenden der Längenwert d verstanden, der sich bei Benutzung der BRAGGschen Gleichung (1) aus dem zu einem Beugungsring gehörenden Streuwinkel ϑ ergibt.

deten Körpern) ergaben ganz allgemein bei einigermaßen glatter "Molekül"-Form und genügend dichter Packung der Teilchen, die in der flüssigen Phase wegen ihrer großen Dichte stets als gegeben vorausgesetzt werden kann, solche gitterähnlichen Anordnungen. Damit erscheint die BRAGGsche Gleichung - zumindest als gute Näherungsformel - für die Flüssigkeitsinterferenzen berechtigter, als es gelegentlich angenommen wird. Bei vorliegender Untersuchung wird von dieser Auswertemöglichkeit weitgehend Gebrauch gemacht.

Eine andere Möglichkeit zur Auswertung von Flüssigkeitsdiagrammen besteht in einer von F. ZERNIKE und J.A. PRINS [18] angegebenen Fouriertransformation der Streuintensität. Es läßt sich damit eine Wahrscheinlichkeitsfunktion W(r) gewinnen, die angibt, wie wahrscheinlich es ist, zwei Atome im Abstand r anzutreffen. Bei einer derartigen Analyse der Beugungsdiagramme m e h r a t o m i g e r Flüssigkeiten - und das sind bei weitem die meisten flüssigen Substanzen - kann allerdings nicht unterschieden werden zwischen den beiden Möglichkeiten, daß di zwei Atome dem gleichen Molekül oder verschiedenen Molekülen angehören. (Nur der zweite Fall hängt mit der zwischenmolekularen Ordnung zusammen.) Da sich das W(r) außerdem nur auf die gegenseitigen Abstände der einzelnen Atome - nicht der Moleküle selbst - bezieht, können bei derartigen Analysen im allgemeinen keine direkten Angaben über die Art der bestehenden zwischenmolekularen Ordnung gemacht werden. Wie groß dann der Spielraum bei der Deutung derartiger W(r)-Kurven sein kann, zeigt das Beispiel des Benzols: Diese Flüssigkeit wurde zweimal mittels Fourieranalyse untersucht. Aber obwohl beide Male die gleiche experimentelle Streukurve benutzt wurde, kam man dabei zu völlig verschiedenen Vorstellungen über die zwischenmolekulare Ordnung dieser Flüssigkeit. (S. 35 wird noch näher darauf eingegangen werden.) Trotzdem stellen die Fourieranalysen eine nützliche Ergänzung der vergleichenden Untersuchungmethode dar, da man damit unter Umständen strukturelle Feinheiten - z.B. die Häufigkeit des Auftretens von Wasserstoffbrückenbindungen - quantitativ erfassen kann. Wie schon eingan erwähnt, konnte aber bei vorliegender Elektronenbeugungsunter-

suchung von dieser zusätzlichen Auswertemöglichkeit kein Gebrauch gemacht werden, da die dafür nötigen Intensitätsmessungen wegen zu starker Mehrfachstreuung der Elektronen nicht möglich waren.

1.3 Experimentelle Versuchsanordnung

Beugungsexperimente werden durchgeführt, indem ein möglichst gut ausgeblendeter Parallelstrahl einheitlicher Wellenlänge das Untersuchungsobjekt durchsetzt und die dabei entstehende Streustrahlung mittels Films oder Zählrohr registriert wird. Die geringe Streuung von Röntgenstrahlen bietet gegenüber Elektronenstrahlen den Vorteil, daß bei Atmosphärendruck gearbeitet werden kann. Nachteilig wirkt sie sich jedoch auf die Länge der Belichtungszeit von Filmen aus. Diese beträgt bei Röntgenbeugungsaufnahmen meist viele Stunden, während sie bei Elektronenbeugungsaufnahmen nur nach Sekunden zählt. Es erschien deshalb bei einer neuen Flüssigkeitsuntersuchung angebracht, diese einmal mit Hilfe von Elektronenstrahlen durchzuführen. Wie schon eingangs erwähnt, gab es bisher nur zwei derartige Untersuchungen von L.R. MAXWELL [6], [7], die auf Substanzen mit Dampfdrucken unter 10^{-3} Torr beschränkt waren. Es sollte deshalb gleichzeitig versucht werden, den Anwendungsbereich der Elektronenbeugung auf diesem Gebiet zu vergrößern.

MAXWELLs experimentelle Untersuchungsmethode war ein Durchstrahlungsverfahren. Es bestand darin, daß von der zu untersuchenden Flüssigkeit zunächst eine möglichst dünne, freitragende Folie erzeugt wurde, durch die der Elektronenstrahl dann hindurchgeschickt wurde. Zur Registrierung der gestreuten Elektronen diente die photographische Platte.

Bei vorliegender Elektronenbeugungsuntersuchung wurde diese Methode im Prinzip übernommen. Für ihre Anwendbarkeit auf Substanzen mit höherem Dampfdruck bedurfte es jedoch noch weitgehender Ergänzungen. So mußte der Raum, in dem die Flüssigkeitsfolien aufgespannt wurden - im folgenden Beugungskammer genannt - vakuummäßig von der übrigen Apparatur abgetrennt werden. Außerdem war wegen des schnellen Verdunstens solcher Substanzen eine Nachfüllvorrichtung nötig, die es gestattete, während

des Betriebes Flüssigkeit in die Beugungskammer nachzuliefern.

Die vakuummäßige Trennung der Beugungskammer von der übrigen Apparatur geschah zunächst mittels dünnster Lenardfenster. Dies waren Kollodiumfolien von wenigen Hundert Angström Dicke, die über Blendenlöcher von 30 µ Durchmesser gespannt waren. Solche Folien können dann Druckunterschiede bis zu einer Atmosphäre aushalten, während schnelle Elektronen ohne weiteres durch sie hindurchfliegen können [19]. Die dabei auftretende zusätzliche Streuung störte jedoch, so daß die Kollodiumfolien schließlich weggelassen wurden und nur noch die den Druck drosselnde Wirkung, die derartige Blenden auf Grund ihres großen Strömungswiderstandes haben, zur Aufrechterhaltung des Druckunterschiedes zwischen Beugungskammer und übriger Apparatur benutzt wurde.

Bei der Untersuchung von Wasser wurde neben der Erzeugung freitragender Flüssigkeitsfolien auch die Erzeugung von "Aufdampfschichten" auf Kollodiumfolien versucht. Dies geschah in der Weise, daß die Beugungskammeraustrittsblende mit einer derartigen Folie bespannt war und daß dann während des Betriebes Wasserdampf in die Beugungskammer eingeleitet wurde. Es zeigte sich jedoch. daß die dabei entstehenden Schichten kondensierten Wassers stark inhomogen waren, indem sich sogleich kleine Tröpfchen bildeten, deren Dicke meist so groß war, daß die Elektronen von ihnen völlig absorbiert wurden. Diese Art der Erzeugung möglichst dünner Wasserschichten hat sich somit nicht bewährt.

1.4 Apparaturbeschreibung

Die bei vorliegender Untersuchung benutzte Beugungsapparatur besteht aus den drei Hauptteilen Elektronenquelle, Beugungskammer und Kameraraum. Elektronenlinsen wurden nicht verwendet. Es genügte die fokussierende Wirkung des Wehneltzylinders und die anschließende Strahlausblendung durch die Beugungskammereintrittsblende (30 µ Durchmesser). Die Apparatur ist stehend aufgebaut mit der Strahlrichtung von unten nach oben. Eine Skizze der Gesamtapparatur befindet sich auf S. 7.

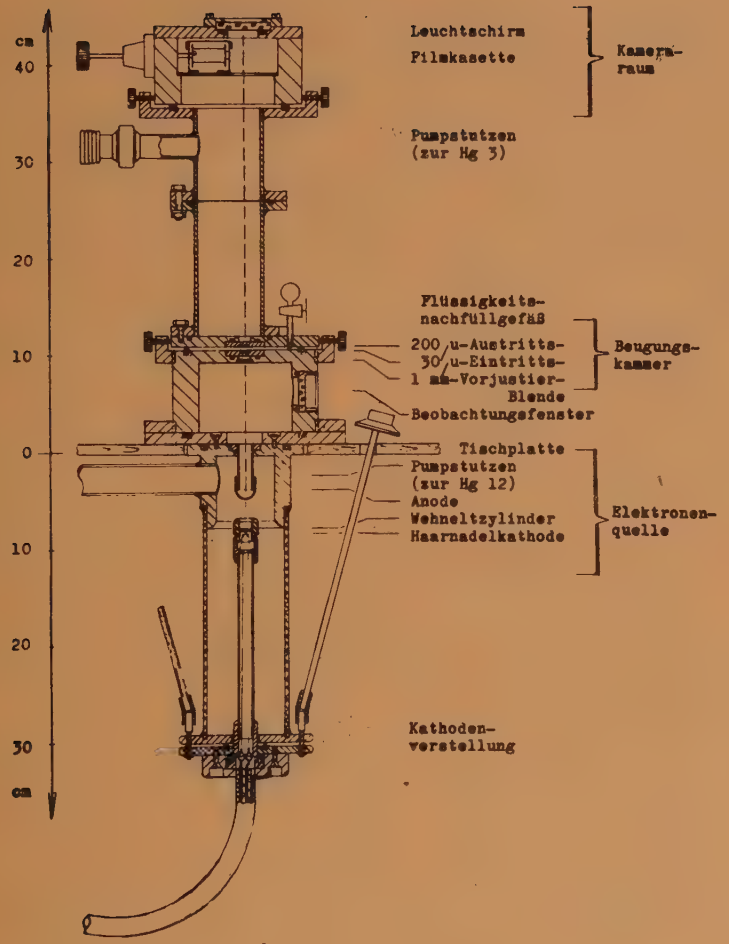


Abb. 2 Skizze der Gesamtapparatur

Im folgenden sollen die konstruktiven Grundzüge und technische Daten der wichtigsten Bauelemente besprochen werden.

1.4.1 Elektronenquelle

Die Elektronenquelle besteht im wesentlichen aus Glühkathode, Wehneltzylinder und Anode. Für die Glühkathode wird Wolfra draht (100 µ Durchmesser) benutzt, der in der üblichen Haarnadelform gebogen ist.

Das Potential des Wehneltzylinders ist gegenüber der Kathod negativ (etwa - 40 V). Durch Zuschalten weiterer - 150 V kann der Strahl gesperrt werden. Der Abstand Wehneltzylinder - Anod beträgt 15 mm.

Die Anode ist zur Erreichung möglichst guter Hochspannungsfestigkeit halbkugelförmig ausgebildet. Die Hochspannungsfestigkeit beträgt bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ Torr 80 kV. (Dieser Druck stellt sich in dem Beschleunigungsraum ein, wenn in der Beugungskammer ein Dampfdruck von 20 Torr herrscht. Die Verbindung beider Räume besteht dabei aus der Beugungskammereintrittsblende mit einem Durchmesser von 30 µ . Evakuiert wird der Beschleunigungsraum mi einer Quecksilberdiffusionspumpe (Firma Leybold, Type Hg 12).

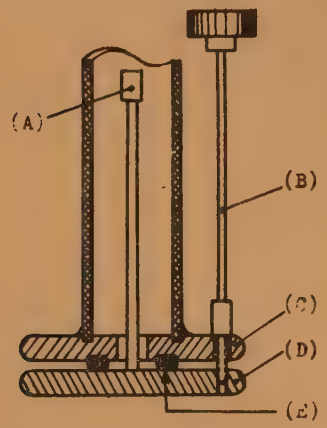


Abb. 3 Kathodenverstellung, halbschematisch, etwa im Maßstab 1 : 4.
(A) Kathode, starr verbunden mit Flansch (D),
(E) Dichtungsgummiring.

Der Elektronenstrahl passiert die Anode durch eine 3 mm-Bohrun und trifft nach 15 cm auf die Eintrittsblende zur Beugungskammer. Die Einstellung des Elektronenstrahls auf diese Blende geschieht durch Kippen des Kathodschaftes (A) auf einem Dichtungsgummiring (E) (Abb. 3). Insgesa sind vier Verstellmöglichkeiten der in Abb. 3 skizzierten Art i quadratischer Anordnung vorhand Für die Erfordernisse einer linsenlosen Elektronenbeugungsappa

ratur hat sich diese einfache Kathodenverstellung voll und ganz bewährt.

Vor der Beugungskammereintrittsblende ist zu Justierzwecken eine weitere, wesentlich größere Blende (Durchmesser 1 mm) angebracht, deren dem Strahl zugekehrte Seite mit Leuchtstoffmasse bestrichen ist. Dieser Leuchtschirm kann durch ein Fenster, das sich in dem Zwischentubus zwischen Elektronenquelle und Beugungskammer befindet, beobachtet werden. Auf diese Weise wird der noch nicht justierte Strahl sichtbar und kann mittels der Kathodenverstellung in diese Vorblende hineindirigiert werden. Bei genügend großem Strahlquerschnitt - erreichbar durch Verringern der negativen Wehneltvorspannung - ist damit gesichert, daß die Beugungskammereintrittsblende zumindest von einem Teil des Strahls getroffen wird. Anschließend wird in noch näher zu beschreibender Weise (S. 10) die 200 µ große Beugungskammeraustrittsblende in den Strahlengang gebracht. Ist dies gelungen, so wird der Strahl auf dem hinter der Beugungskammer im Kameraraum angebrachten eigentlichen Beobachtungsleuchtschirm sichtbar. Anschließend wird dann der Querschnitt des Elektronenstrahls durch Erhöhen der negativen Wehneltvorspannung schrittweise wieder verringert. Durch Bedienen der Kathodenverstellung wird dabei der auf dem Beobachtungsleuchtschirm sichtbare Brennfleck jeweils auf maximale Helligkeit eingestellt. In dieser Weise wird die optimale Einstellung des Elektronenstrahls auf die Beugungskammereintrittsblende erreicht. Nach beendeter Kathodenjustierung wird die Justierung der beiden Beugungskammerblenden noch einmal überprüft.

1.4.2 Beugungskammer

Die Beugungskammer (Abb. 4) wird im wesentlichen gebildet durch zwei Aluminiumscheiben (C) sowie den dazwischenliegenden Dichtungsgummiring (D). (Außendurchmesser der Scheiben 15 cm, Dicke 1 cm) Hinzu kommen die Flüssigkeitsnachfüllvorrichtung (O) und eine noch näher zu beschreibende Vorrichtung zur Erzeugung der Flüssigkeitsfolien im Inneren der Beugungskammer.

Auf den Innenseiten der beiden Scheiben sind die Druckdros-

selblenden (G) vakuumdicht und leicht auswechselbar angebracht Um dabei die Höhe der Beugungskammer möglichst niedrig halten zu können, sind die auch in ihren äußeren Abmessungen recht kleinen Blenden (Blenden der Firma Heraeus, Außendurchmesser 5 mm, Dicke 1 mm) zunächst in scheibenförmige Blendenhalter (H mit weißem Siegellack eingekittet. Die Blenden müssen oft ausgewechselt werden, da sie durch verspritzende Flüssigkeitsrest häufig verstopft werden. Man kann sie in einfacher Weise auswechseln, indem nach Belüften der Apparatur das Beugungskammer

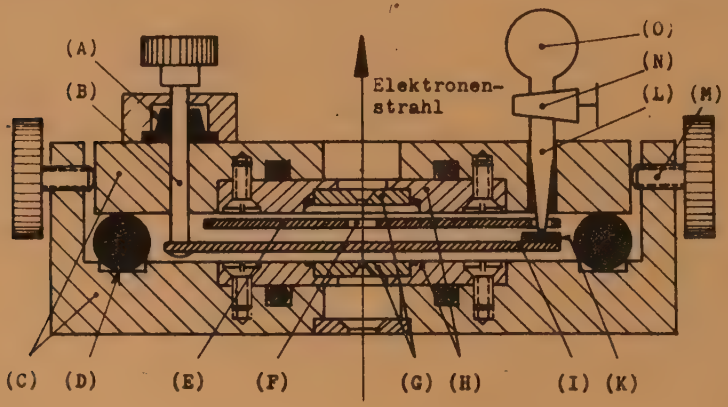


Abb. 4 Skizze der Beugungskammer (nicht maßstabsgerecht). Die Achse (B) ist dabei außerhalb der Zeichenebene zu denken, und zwar so, daß sie gleichen Abstand hat zur Beugungskammermitte (F) und zum Flüssigkeitseinfüllkanal (L) (nähere Beschreibung im Text).

oberteil abgehoben wird, wodurch beide mit Schrauben befestig ten Blendenfassungen erreichbar werden. Die nach dem Auswechseln nötige Neujustierung der Beugungskammeraustrittsblende i bezug auf die Beugungskammereintrittsblende wird bei eingesch tetem Elektronenstrahl vorgenommen. Zu diesem Zweck sind an d Beugungskammerunterteil vier Feingewindeschrauben (M) in quadratischer Anordnung angebracht. Damit wird das Beugungskamme oberteil auf dem Gummidichtungsring (D) verschoben, und zwar so, daß die Austrittsblende zeilenförmig über ein etwa 2 x 2 großes Gebiet hinwegbewegt wird, in dem sich der durch die Ei

trittsblende in die Beugungskammer gelangende Elektronenstrahl befindet. Ist die richtige Einstellung gefunden, die darin besteht, daß der Strahl die Beugungskammer durch die Austrittsblende wieder verlassen kann, so wird er auf dem im dahinterliegenden Kameraraum befindlichen Beobachtungsleuchtschirm sichtbar. Diese einfache Justiermöglichkeit ist absolut betriebssicher (es ist dabei nie ein Lufteinbruch vorgekommen) und auch genügend fein.

Die Vorrichtung zur Erzeugung der Flüssigkeitsfolien und die Nachfüllvorrichtung sind an dem Beugungskammeroberteil angebracht. Die Folien entstehen, wenn ein mit der Flüssigkeit angefeuchteter Wischer (I) über ein in dem Kupferblech (E) befindliches Loch (F) hinwegbewegt wird. Seine Bedienung erfolgt dabei über die Achse (B), die durch eine vakuumdichte Bunamanschette (A) hindurch nach außen geführt ist. Das Kupferblech muß möglichst dünn sein (0,1 mm), damit die Folien die für Elektronenbeugungsaufnahmen nötige geringe Dicke erreichen (bei 75 kV-Elektronen darf diese 1000 Å nicht wesentlich überschreiten, da anderenfalls die Mehrfachstreuung der Elektronen zu stark wird). Aus dem gleichen Grund wird auch je nach Flüssigkeitsbeschaffenheit die zum Aufspannen der Folien dienende Bohrung (F) verschieden groß gewählt. So ist für dünnflüssige Substanzen (etwa Anilin) ein großer Durchmesser (1 mm) günstig, während für dickflüssige Substanzen (etwa Glycerin) ein kleiner Durchmesser (0,4 mm) am geeignetsten ist. Das Kupferblech wird beim Anschrauben an das Beugungskammeroberteil visuell so ausgerichtet, daß es mit der darin befindlichen Bohrung (F) konzentrisch zu der Beugungskammeraustrittsblende steht. Insgesamt ergibt sich damit bei justierter Beugungskammer die in Abb. 5 skizzierte Blendenanordnung. (A) ist die 30 µ-Eintrittsblende, (B) das zum Aufspannen der Flüssigkeitsfolien dienende Kupferblech mit der Bohrung von 0,4 bzw. 1 mm Durchmesser und (C) die 200 µ-Austrittsblende. Der Mindestabstand zwischen Beugungskammereintritts- und -austrittsblende - im wesentlichen bedingt durch den Platzbedarf bei der Folienerzeugung - beträgt dabei 2 mm, der Abstand der Bohrung (B) von der Austrittsblende (C) 0,5 mm. Bei Flüssigkeiten mit geringem Dampfdruck und dement-

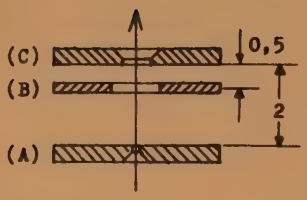


Abb. 5 Blendenanordnung in der justierten Beugungskammer mit eingezeichnetem Strahlengang (Maße in mm).

sprechend schwacher zusätzlicher Streuung an der innerhalb der Beugungskammer vorhandenen Gasphase wird durch Benutzung dünnerer Blendenfassungen (H) (Abb. 3) mit etwa doppelt so großen Abständen gearbeitet. Das hat den Vorteil, daß die beim Zerreißen der Folien verspritzenden Flüssigkeitsreste weniger oft Anlaß zu Blendenverstopfungen geben.

Der Wischer (I) (Abb. 4) kann während des Betriebes mit Flüssigkeit aus dem 5 cm^3 fassenden Vorratsgefäß (O) versorgt werden. Zu diesem Zweck wird er unter den Einfüllkanal (L) geschwenkt. Durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes (N) kann dann die benötigte Flüssigkeitsmenge aus dem Vorratsgefäß direkt auf den Wischer (I) gelangen. Dieser besteht aus einem 1 cm breiten und 0,5 mm dicken Streifen Kupferbronzeblech. Für zähflüssige Substanzen ist der Wischer in dieser Form am geeignetsten. Bei der Untersuchung dünnflüssiger Substanzen wird zur besseren Flüssigkeitsmitnahme noch ein Gummiblättchen (K) aufgedrückt.

Evakuiert wird die Beugungskammer durch die 200 µ große Beugungskammeraustrittsblende vom anschließenden Kameraraum aus (Quecksilberdiffusionspumpe, Firma Leybold, Type Hg 3). Das dabei in der Beugungskammer maximal zu erreichende Vakuum von etwa 1.10^{-1} Torr ist in Anbetracht des kurzen Weges, den die Elektronen durch dieses Gebiet höheren Druckes zurückzulegen haben, völlig ausreichend. (Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten mit höherem Dampfdruck herrscht hier sowieso deren Dampfdruck.)

Ist das Vorratsgefäß (O) vor Inbetriebnahme bis zum obersten Rand gefüllt, so treten bei oben beschriebenem Einfüllen der Flüssigkeit in die evakuierte Beugungskammer keine Druckstöße auf, die den normalen Flüssigkeitsdampfdruck übersteigen. Das Füllen des Vorratsgefäßes gelingt in folgender Weise: Das Beu-

gungskammeroberteil wird abgehoben und auf den Kopf gestellt, so daß der Einfüllkanal (L) nach oben zeigt. Bei herausgenommenem Hahn (N) wird ein zu einer mäßig dünnen Kanüle ausgezogenes Glasrohr durch den Einfüllkanal in das Vorratsgefäß eingeführt. Danach wird die Flüssigkeit in das weite Ende des Glasrohres eingegossen. Sie läuft dann von selbst in das Vorratsgefäß.

3. Kameraraum

Bei vorliegender Elektronenbeugungsuntersuchung wurde das Filmmaterial durch die Elektronen direkt belichtet. Dieses Aufnahmeverfahren benötigt kleinere Belichtungszeiten und gibt bessere Bilder als das Abphotographieren eines Leuchtschirmbildes. Die Kamera muß dabei allerdings in das Innere der Apparatur gebracht werden. Um die Dimensionen des dazu nötigen Vakuumgefäßes möglichst klein halten zu können, wurden Kleinbildfilme verwandt (über die dabei benutzten Filmarten siehe S. 14).

Abb. 6 zeigt die Kamera in halbschematischer Darstellung. Die eigentliche Filmkassette (B) mit den beiden das Filmmaterial aufnehmenden Spulen (C) ist nach unten offen und sitzt lichtdicht auf einer Gleitebene (D). Diese hat an der Stelle des ein-

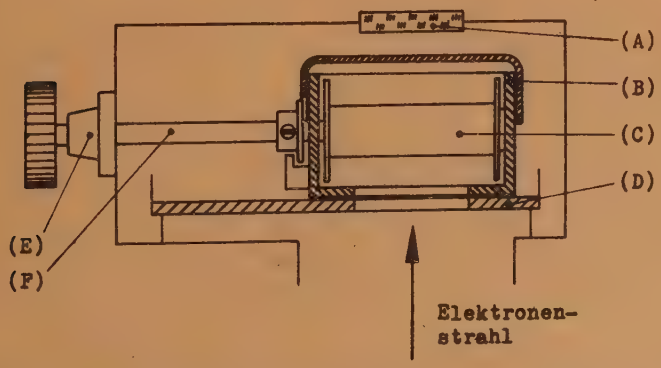


Abb. 6 Kameraraum (halbschematisch), Filmkassette in Belichtungsstellung gezeichnet.

fallenden Elektronenstrahls eine Öffnung von 25 x 25 mm^2. Für die Aufnahme eines Beugungsbildes wird die Kassette über diese Öffnung geschoben. Dadurch ist gleichzeitig der Weg zum Film freigegeben. Nach erfolgter Belichtung wird die Kassette in ihre Ausgangsstellung links neben der Öffnung zurückgeschoben. Dadurch gibt sie den Weg zu dem im Deckel des Kameraraums befindlichen Beobachtungsleuchtschirm (A) wieder frei. (Der Elektronenstrahl wird jeweils kurz vor Verschieben der Kassette abgeschaltet.) Die Bewegung der Kassette und der Filmtransport können mittels einer einzigen Achse (F) bewerkstelligt werden. Diese ist über eine Bunamanschette (E) vakuumdicht nach außen geführt und kann deshalb von dort aus sowohl gedreht (Filmtransport) als auch in Achsenrichtung bewegt werden (Kassettenverschiebung).

Da wegen der Kreissymmetrie der Beugungsdiagramme von Flüssigkeiten zunächst nur ein radialer Ausschnitt der Diagramme nötig erschien, war 12 x 24 mm^2 als Bildformat gewählt worden. Später zeigte sich jedoch, daß für das visuelle Erkennen der Beugungsringe beim Ausmessen ihrer Radien die möglichst vollständige Wiedergabe in den Aufnahmen wünschenswert war. Es wurde deshalb zu dem quadratischen Bildformat 24 x 24 mm^2 übergegangen. Dabei waren dann allerdings nur Einzelaufnahmen möglich.

1.5 Benutztes Filmmaterial

Elektronenbeugungsaufnahmen haben einen sehr großen Intensitätsumfang. Das ist bedingt durch einen von der RUTHERFORDschen Streuformel her bekannten Faktor $(\sin\vartheta/2)^{-4}$, der einen starken Abfall der Streuintensität nach größeren Streuwinkeln bewirkt. Bei der Elektronenbeugung an Gasen macht man deshalb unter Umständen eine ganze Serie von Aufnahmen mit immer größer werden den Belichtungszeiten. Dann ist zwar ein innerer Teil der Aufnahme überbelichtet, aber die weiter außen liegenden schwächeren Beugungsringe können so einzeln herausgearbeitet werden. Diese Möglichkeit entfällt bei der Elektronenbeugung an Flüssigkeiten, da in diesem Fall die Belichtungszeit durch die geringe

Haltbarkeit der Flüssigkeitsfolien begrenzt ist. Derartige Folien besitzen meist nur über wenige Sekunden die für Elektronenbeugungsaufnahmen nötige geringe Dicke und reißen dann oder werden durch von den Rändern zufließende Substanz wieder dicker. Man ist deshalb darauf angewiesen, das intensitätsstarke Bildinnere und den intensitätsschwachen äußeren Bereich gleichzeitig wiedergeben zu müssen. Deshalb darf das dabei benutzte Filmmaterial nicht zu hart sein. So geben beispielsweise die recht hart arbeitenden Dokumentenfilme das Bildinnere als strukturlose schwarze Scheibe wieder, während die Außenpartien praktisch noch unbelichtet sind und das Übergangsgebiet mit intensitätsgerechter Schwärzung kaum zur Wiedergabe eines einzigen der verhältnismäßig breiten Beugungsringe ausreicht. Dagegen können besonders weich arbeitende Filme, etwa die Filme mit Lichtempfindlichkeiten von 21/10 DIN aufwärts, die großen Intensitätsunterschiede zwischen Bildinnerem und -äußerem zwar mühelos bewältigen, aber die Wiedergabe der kontrastarmen Beugungsringe fällt dementsprechend schwach aus. Schließlich erwiesen sich Filme mittlerer Lichtempfindlichkeit als brauchbarer Kompromiß zur Erfüllung der entgegenlaufenden Forderungen nach Wiedergabe eines großen Intensitätsumfanges bei gleichzeitigem Auftreten kontrastarmer Details. So wurde dann vorwiegend mit dem Adoxfilm KB 14 und dem Perutzfilm Perpandec 17/10 gearbeitet. Entwickelt wurde mit Rodinal in der Verdünnung 1 : 75. Die Entwicklungszeit betrug dabei für 20 ^{o}C 18 Minuten.

1.6 Wellenlängenbestimmung und Fehlerabschätzung

Für die Auswertung von Beugungsaufnahmen muß die Wellenlänge der dabei benutzten Strahlung bekannt sein. Bei Elektronen ist diese auf Grund der de BROGLIE-Beziehung durch die Beschleunigungsspannung bestimmt. Prinzipiell kann deshalb bei der Elektronenbeugung die Wellenlängenmessung in Form einer Spannungsmessung durchgeführt werden. Da es sich dabei um Hochspannung handelt (bei vorliegenden Versuchen im allgemeinen 75 kV), sind derartige Messungen aber recht schwierig und auch wenig genau. Es wird deshalb im allgemeinen ein anderes Verfahren benutzt. Es besteht darin, daß bei unveränderter Spannung von einem Ob-

jekt mit bekannten Netzebenenabständen Vergleichsbeugungsaufnahmen gemacht werden. Dazu ist dann lediglich ein ungeeichtes Spannungsanzeigeinstrument nötig, um die Hochspannung reproduzierbar einstellen zu können.

Für diese Spannungsanzeige wurde ein Mikroamperemeter mit einem Vorschaltwiderstand von $10^9\,\Omega$ benutzt. Dieser Widerstand besteht aus 200 in Reihe geschalteten Einzelwiderständen von je 5 MΩ und 0,5 Watt Belastbarkeit. Es eignen sich dafür die üblichen Karbowidwiderstände. Zur Vermeidung von Sprühströmen ist diese Widerstandskette mit einem Gummischlauch (ohne Gewebeeinlage!) umgeben.

Als Vergleichsobjekte dienten Aluminiumaufdampfschichten, die auf Grund ihres polykristallinen Aufbaus Debye-Scherrer-Diagramme ergeben. Für ihre Auswertung wird die BRAGGsche Gleichung $2d \cdot \sin\vartheta/2 = n.\lambda$ zweckmäßig in der Form benutzt:

$$d \cdot r = n \cdot \lambda . L \quad . \qquad (1)$$

Dabei haben die einzelnen Größen folgende Bedeutung: r Beugungsringradius, d zugehöriger Netzebenenabstand, n Interferenzordnung, λ Wellenlänge, L Abstand Film - Objekt[1]). Jeder Beugungsring der Vergleichsaufnahme eignet sich zur Bestimmung von $(\lambda \cdot L)$, indem sein Radius r gemessen wird und mit den von der Gitterstruktur her bekannten zugehörigen d- und n-Werten (siehe [20], S. 123 u.f.) in Gleichung (1) eingesetzt wird. λ könnte dann hieraus gewonnen werden, indem noch die Apparatekonstante L bestimmt wird. Dies ist aber gar nicht nötig, da bei der Auswertung der Flüssigkeitsaufnahmen die BRAGGsche Gleichung natürlich auch wieder in der durch (1) gegebenen Form benutzt wird, so daß nur $(\lambda \cdot L)$ bekannt zu sein braucht.

Zu diesen Messungen seien noch folgende Einzelheiten bemerkt: Das Ausmessen der Beugungsringe wird mit einem Komparator ausgeführt, und zwar in Richtung von vier verschiedenen

---

[1]) (1) ergibt sich aus der ursprünglichen Form $2d \cdot \sin\vartheta/2 = n.\lambda$ durch Gleichsetzen von $2 \cdot \sin\vartheta/2$ mit $\mathrm{tg}\,\vartheta$. (In dem bei der Auswertung in Frage kommenden Winkelbereich unterhalb 4° ist der dabei gemachte Fehler kleiner als 2 o/oo.) Da gilt: $\mathrm{tg}\,\vartheta = r/L$, so nimmt die BRAGGsche Gleichung die Form an $d \cdot r/L = n \cdot \lambda$ oder $d \cdot r = n \cdot \lambda \cdot L$.

Durchmessern. Befindet sich dabei der volle Ring auf dem Film, so wird zur Erhöhung der Meßgenauigkeit statt des Radius der Durchmesser bestimmt.

Bei der Messung von ($\lambda \cdot L$) aus den Aluminiumaufnahmen werden etwa vier bis zehn der deutlichsten Beugungsringe ausgemessen, und zwar in den vier verschiedenen Richtungen je einmal. Von den sich dabei ergebenden ($\lambda \cdot L$)-Werten wird dann der Mittelwert genommen. Auf Grund der deutlichen Erkennbarkeit der Kristallinterferenzen beträgt sein Meßfehler nur wenige Promille.

Bei den diffusen Beugungsringen der Flüssigkeitsaufnahmen sind intensitätsschwache Ringe bei Betrachtung durch die vergrößernde Optik des Komparators unter Umständen nicht mehr zu erkennen. In solchen Fällen wird die Beugungsaufnahme vor der Messung zwischen zwei mit einer Strichmarke versehene Glasplatten gelegt, und zwar so, daß der Beugungsring unter diese Marke zu liegen kommt. Statt des Ringes wird dann die Marke angemessen. Jeder Flüssigkeitsring wird in den vier verschiedenen Richtungen je fünfmal gemessen, so daß dann insgesamt 20 Meßwerte für den Ringradius zur Verfügung stehen. Der Meßfehler dieser Werte auf Grund der Abweichungen vom Mittelwert liegt meist noch unter 1 %. Dagegen ergeben sich bei zeitlich auseinanderliegenden Wiederholungsmessungen als Abweichungen der so erhaltenen verschiedenen Mittelwerte 1 - 3 %. Diese größeren Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß innerhalb einer Meßreihe die einzelnen Messungen nicht unabhängig voneinander sind. Vielmehr muß angenommen werden, daß das Erkennen der Beugungsringe von vorangegangenen Messungen beeinflußt wird, und zwar in der Form, daß sich das Auge unbewußt an bestimmten Stellen der Aufnahme - etwa kleinen Kratzern - orientiert. (Bei Wiederholungsmessungen nach längerer Zeit sind es dann andere Stellen.) Die wirklichen Meßfehler von r sind deshalb sicherlich größer als 1 % und betragen auf Grund der Erfahrungen mit den Wiederholungsmessungen etwa 2 %. Da der Fehler von ($\lambda \cdot L$) wenige Promille beträgt, kann er gegenüber dem Fehler von r vernachlässigt werden. Der Meßfehler der Braggabstände d nach (1), S. 16 ist damit im wesentlichen durch Meßfehler bei der Bestimmung der Radien r der Flüssigkeitsbeugungsringe gegeben und beträgt somit etwa 2 %.

1.7 Experimentelle Einzelheiten zum Aufnahmeverfahren

Überleitend zu den eigentlichen Untersuchungen soll im folgenden der Verlauf eines derartigen Elektronenbeugungsexperimentes beschrieben werden.

Zunächst wird bei geöffneter Beugungskammer das Vorratsgefäß mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Danach wird das zum Aufspannen der Flüssigkeitsfolien dienende Kupferblech im Beugungskammeroberteil angeschraubt. Schließlich muß vor dem Schließen der Apparatur noch die Folienerzeugung überprüft werden. Dabei sollen die Folien möglichst das gelbschimmernde Stadium erreichen. Nach der Interferenzfarbentabelle von G.C. MÖNCH [21] liegt dann ihre Dicke zwischen 1000 und 1500 Å (noch dünnere Folien sind nur in Ausnahmefällen zu erreichen). Fällt die Foliendicke zu groß aus, so muß unbedingt versucht werden, durch Einsetzen von Kupferblechen mit anderer Bohrung oder Verändern des Wischers (von Fall zu Fall mit oder ohne Gummibelag) Abhilfe zu schaffen. (Wie noch gezeigt wird, hängt die Güte der Aufnahmen stark von der Foliendicke ab.) Verläuft die Folienerzeugung schließlich befriedigend, so wird die Apparatur geschlossen, indem das Beugungskammeroberteil (einschließlich des daran befestigten Kameraraums) auf das Beugungskammerunterteil aufgesetzt wird. Nachdem noch der Kameraraum über eine dafür vorgesehene Kleinflanschverbindung an den zugehörigen Pumpstutzen angeschlossen ist und auch das Filmmaterial in die Kamera eingelegt ist, kann mit dem Evakuieren der Apparatur begonnen werden. Dabei wird zunächst die gesamte Apparatur mit einer Drehschieberpumpe (Firma Leybold, Type D 2 auf Vorvakuumdruck gebracht. Anschließend werden dann Beschleunigungsraum und Kameraraum getrennt mit Diffusionspumpen weiter evakuiert. Dies hat sich als notwendig erwiesen, um mit der Höhe der einschaltbaren Beschleunigungsspannung unabhängig zu sein vom jeweiligen Dampfdruck der Untersuchungssubstanz. Die dabei benutzten Quecksilber-Diffusionspumpen sind Leyboldpumpen und zwar ist es für den Beschleunigungsraum eine Hg 12, für den Kameraraum mit angeschlossener Beugungskammer eine Hg 3. Die Pumpzeit beträgt etwa eine Viertelstunde; danach kann der Elektronenstrahl eingeschaltet werden.

Zunächst müssen die schon im einzelnen beschriebenen Blendenjustierungen vorgenommen werden. Anschließend wird dann der Wischer vom Vorratsgefäß aus mit Untersuchungssubstanz versehen. Dann kann mit der Folienerzeugung begonnen werden. Auf dem Beobachtungsleuchtschirm im Kameraraum ist dabei folgendes zu erkennen: Zunächst, wenn noch keine Folie gebildet ist, ist der Zentralstrahl als scharfer Brennfleck zu sehen (lediglich bei Substanzen mit höherem Dampfdruck ist er durch die dann schon vorhandene Streuung an der Gasphase etwas verbreitert). Sobald sich eine Folie gebildet hat, ist das Leuchtschirmbild schlagartig verändert. Entweder ist jetzt überhaupt nichts mehr zu sehen, weil die Folie so dick ist, daß alle Elektronen in ihr absorbiert werden, oder der Zentralstrahl ist nur noch schwach zu erkennen, wobei der übrige Leuchtschirm nahezu gleichmäßig aufgehellt ist. Diese isotrope Streuintensität kommt zustande auf Grund von besonders starker Mehrfachstreuung infolge der anfänglichen großen Foliendicke. Erst wenn die Foliendicke geringer wird und damit auch die Mehrfachstreuung abnimmt, wird allmählich der innerste Beugungsring sichtbar (die weiter außen liegenden Ringe sind meist erst in der photographischen Aufnahme zu erkennen). Es muß deshalb versucht werden, die Aufnahme möglichst kurz vor dem Zerreißen der Folie zu machen, da sie dann minimale Schichtdicke hat. Das Zerreißen kann auf dem Leuchtschirm an einer plötzlichen Helligkeitseinbuße des außerhalb des Zentralstrahls liegenden Bildbereiches erkannt werden, verursacht durch das Wegfallen der Streuung der Elektronen am Flüssigkeitsobjekt. In welch entscheidendem Maße die Qualität solch einer Elektronenbeugungsaufnahme von der Foliendicke abhängt, ist aus den in Abb. 7 wiedergegebenen Photometerkurven zu ersehen. Es handelt sich dabei um Aufnahmen von Rizinusölfolien verschiedener Dicke. Bei Vergleich der Höhen des in der Nähe von b = 0,2 auftretenden Beugungsmaximums ist deutlich zu erkennen, wie stark die Mehrfachstreuung den eigentlichen Beugungseffekt schwächen kann. (Direkte Dickenmessungen von diesen innerhalb der Beugungskammer erzeugten Folien können nicht gemacht werden. Bei geöffneter Beugungskammer gebildete Vergleichs-

folien hatten Dicken etwa zwischen 500 und 2000 Å. Diese Wert sind wieder abgeschätzt auf Grund der dabei entstehenden "Far ben dünner Blättchen".)

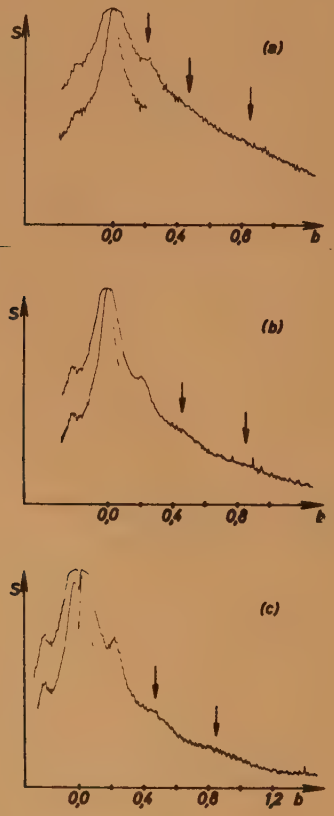


Abb. 7 Photometerkurven von 75 kV-Aufnahmen von Rizinusölfolien. Die Schichtdicke nimmt dabei von (a) nach (c) ab. ($b = 2.\sin\vartheta/2\ /\lambda$.)

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß nach Belichtung des Films die Apparatur wieder belüftet werden muß, um den Film aus der Kamera herausnehmen zu können.

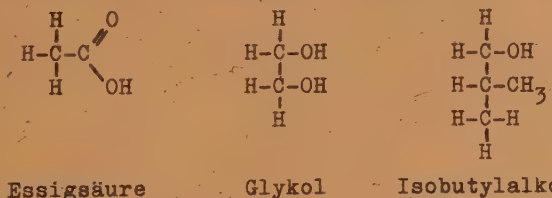
2. Untersuchungen an aliphatischen Flüssigkeiten

2.1 Trennung der beobachteten Interferenzen in innermolekulare und zwischenmolekulare Interferenzen

Während G.W. STEWART bei seinen ausgedehnten Röntgenbeugungsuntersuchungen aliphatischer Substanzen vor allem die homologen Reihen der Kohlenwasserstoffe $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$ [3] und der einwertigen Alkohole $CH_3-(CH_2)_n-CH_2OH$ [4] untersucht hat, wurde bei vorliegender Elektronenbeugungsuntersuchung von den einfachsten mehrwertigen Alkoholen[1]), dem Glykol CH_2OH-CH_2OH und dem Glyzerin $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$, ausgegangen. Die dabei insgesamt untersuchten aliphatischen Flüssigkeiten sind zusammen mit den an ihnen gemessenen Braggabständen in Tab. 1 aufgeführt, Abb. 8 zeigt ihre Strukturformeln.

Essigsäure flüssig	4,09	2,48		1,64		1,05
gasförmig	----	2,37		1,63		1,12
Glyzerin	4,34		2,15		1,14	
Glyzerintriacetat	4,07		2,08		1,20	
Glykol	3,96		2,12		1,15	
Isobutylalkohol flüssig	4,66		2,05		1,21	
gasförmig	----		2,05		1,17	
Rizinusöl	4,51		2,08		1,19	
Vakuumpumpenöl F	4,61		2,08		1,24	

Tab. 1 Braggabstände der untersuchten aliphatischen Flüssigkeiten (Werte in Å, Meßfehler etwa 2 %).



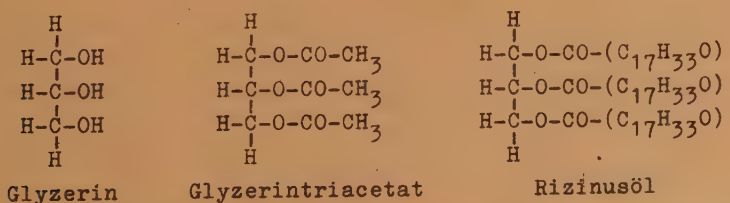


Abb. 8 Strukturformeln der untersuchten aliphatischen Flüssigkeiten

[1])Unter Wertigkeit versteht man bei Alkoholen die Anzahl der im einzelnen Molekül vorhandenen OH-Gruppen.

Zwei der untersuchten Flüssigkeiten (Essigsäure und Isobutylalkohol) hatten genügend hohen Dampfdruck, um von ihnen ebenfalls Gasbeugungsaufnahmen machen zu können. (Bei 20 °C beträgt der Dampfdruck der Essigsäure 12 Torr und der des Isobutylalkohols 4 Torr.) Dadurch ließ sich experimentell bestimmen, welche der beobachteten Interferenzen von der eigentlichen Flüssigkeitsstruktur herrühren (zwischenmolekulare Interferenzen) und welche an der inneren Struktur der Moleküle entstanden sind (innermolekulare Interferenzen)[1]).

Aus Tab. 1 geht hervor, daß alle untersuchten Flüssigkeiten mit Ausnahme der Essigsäure einen ihrer Braggabstände bei 2,1 Å, einen weiteren bei 1,2 Å haben. Die Übereinstimmung dieser Interferenzen mit denen des Isobutylalkoholdampfes (Tab. 1) ergibt, daß es sich dabei um innermolekulare Interferenzen handelt. Nach DEBYE [20], S. 77 u.f.) kann deren Intensitätsverlauf in Abhängigkeit vom Streuwinkel ϑ als eine Summe von $(\sin x)/x$-Funktionen beschrieben werden:

$$I(\vartheta) = \sum_{i,k}^{1\ldots N} f_i \cdot f_k \frac{\sin x_{ik}}{x_{ik}} \quad , \qquad (1)$$

wobei der Summand $f_i \cdot f_k \cdot (\sin x_{ik})/x_{ik}$ die Interferenz der vom i-ten und k-ten Atom ausgehenden Streuwellen beschreibt. Dabei haben die verschiedenen Größen folgende Bedeutung:

f_i, f_k Atomformamplituden des i-ten bzw. k-ten Atoms,

$x_{ik} = (4\pi r_{ik} \sin \vartheta/2)/\lambda$ mit r_{ik} als Abstand zwischen dem i-ten und k-ten Atom,

N Anzahl der Atome im Molekül.

---

[1]) In der flüssigen Phase gibt es beides gleichzeitig - sowohl die Ordnung der Moleküle untereinander (die sog. zwischenmolekulare Ordnung) als auch die Ordnung der Atome innerhalb jedes einzelnen Moleküls (die innermolekulare Ordnung). Beides erzeugt dementsprechend benannte Interferenzen. In der Gasphase fehlt die zwischenmolekulare Ordnung (die Materie ist hier zu stark "verdünnt"), nach wie vor besteht aber die innermolekulare Ordnung. Dementsprechend treten in Gasbeugungsaufnahmen nur die innermolekularen Interferenzen auf. Diejenigen Beugungsringe einer Flüssigkeitsaufnahme, die auch in entsprechenden Gasbeugungsaufnahmen vorhanden sind, sind deshalb innermolekularen Ursprungs. Nur die restlichen Beugungsringe, die in den zugehörigen Gasaufnahmen fehlen, sind durch die zwischenmolekulare Ordnung - die eigentliche Flüssigkeitsstruktur - hervorgerufen.

Da die (sin x)/x-Funktion ihr erstes Maximum bei $x = 1{,}23 \cdot 2\pi$ hat, so gilt für die Lage des ersten Maximums einer einzelnen innermolekularen Interferenz:

$$(4\pi r_{ik} \sin\vartheta/2)/\lambda = 1{,}23 \cdot 2\pi \ ,$$

$$2 \cdot r_{ik} \cdot \sin\vartheta/2 = 1{,}23 \cdot \lambda \ . \qquad (2)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der BRAGGschen Gleichung

$$2\, d \cdot \sin\vartheta/2 = \lambda \qquad (3)$$

durch den Faktor 1,23 auf der rechten Seite. Die wahren innermolekularen Abstände r_{ik} sind daher um etwa 20 % größer als die nach (3) berechneten Braggabstände d. Berücksichtigt man diese Korrektur bei obigen innermolekularen Interferenzen, so ergeben sich aus deren zugehörigen Braggabständen von etwa 2,1 Å und 1,2 Å die verbesserten Werte 2,6 Å und 1,5 Å. Da die Lage der Maxima einer einzelnen solchen (sin x)/x-Funktion allerdings meist von den übrigen (sin x)/x-Funktionen beeinflußt wird, außerdem bei obiger Abschätzung (2) nicht die Abhängigkeit der Atomformamplituden f_i, f_k vom Streuwinkel berücksichtigt wurde, ist auch von diesen verbesserten Werten noch nicht zu erwarten, daß sie völlig korrekt sind. Aber es läßt sich doch schon erkennen, um welche innermolekularen Interferenzen es sich dabei handelt: Bekanntlich sind aliphatische Kohlenstoffketten zick-zack-förmig aufgebaut (Abb. 9), wobei der Abstand benachbarter C-Atome 1,54 Å und der Abstand übernächster C-Atome 2,52 Å beträgt. Es handelt sich deshalb bei den beobachteten innermolekularen Interferenzen um solche zwischen benachbarten bzw. übernächsten C-Atomen. Damit wird das einheitliche Auftreten dieser Interferenzen verständlich, denn die hier untersuchten Flüssigkei-

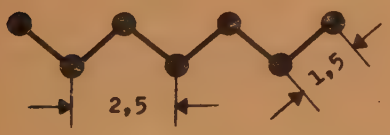


Abb. 9 Aliphatische Zick-Zack-Kette (Maße in Å).

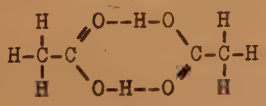


Abb. 10 Essigsäuredoppelmolekül nach J. KARLE und L.O. BROCKWAY [22].

ten haben alle mit Ausnahme der Essigsäure solch eine Zick-Zack-Kette als Grundgerüst. (Beim Glykol sind dabei allerdings noch die O-Atome hinzuzunehmen, siehe Abb. 13.) Daß keine Interferenzen zwischen noch weiter auseinanderliegenden C-Atomen beobachtet werden, läßt sich mit Torsionsschwingungen erklären, die in solchen Kettenmolekülen jeweils um die Verbindungslinie benachbarter C-Atome auftreten. Denn wie man leicht sieht, blei ben dabei die Abstände zwischen benachbarten und ebenso zwische übernächsten Atomen definiert, während die Abstände aller noch weiter auseinanderliegenden C-Atome "verschmiert" werden.

Essigsäure ist bei Zimmertemperatur zu 90 % zu Doppelmolekülen assoziiert (Abb. 10). Dieser Umstand bringt die bei dieser Substanz beobachteten Abweichungen mit sich. Wie der Vergleich der Flüssigkeitsringe mit den Gasbeugungsringen zeigt (Tab. 1), ist aber auch hier nur die zum größten Braggabstand gehörende Interferenz eine zwischenmolekulare, während alle übrigen Interferenzen innermolekularen Ursprungs sind.

Zunächst kann also gesagt werden, daß von den in Tab. 1 aufgeführten Braggabständen lediglich die Werte der ersten Spalte zwischenmolekulare Verhältnisse wiedergeben. Alle übrigen Werte hängen mit innermolekularen Atomabständen zusammen. Dabei sind die innermolekularen realen Abstände im allgemeinen etwa 20 % größer als die in Tab. 1 angegebenen Braggabstände. Bei einer größeren Anzahl wenig unterschiedlicher Atomabstände - wie etwa im Fall des Essigsäuredoppelmoleküls - wird die Zuordnung eines bestimmten innermolekularen Abstandes zu solch einem Beugungsring überhaupt fragwürdig. Wie aber die Übereinstimmung dieser Beugungsringe der Flüssigkeitsdiagramme mit denjenigen der zugehörigen Gasbeugungsaufnahmen zeigt, kommt dieser Teil der Flüssigkeitsaufnahmen durch innermolekulare Interferenzen zustande und kann deshalb prinzipiell durch Ausdrücke der Form (1), S. 22 beschrieben werden.

An dieser Stelle zeigt sich besonders deutlich die Nützlichkeit der hier durchgeführten Weiterentwicklung des Maxwellsche Untersuchungsverfahrens für die Elektronenbeugung an Flüssigkeiten: Bei MAXWELLs [7] Untersuchung aliphatischer Substanzen waren die gleichen innermolekularen Interferenzen aufgetreten

wie im vorliegenden Fall. (Das ist nach obigem nicht überraschend, da alle diese Substanzen das gleiche zick-zack-förmige Grundgerüst besitzen.) Da sich aber Maxwell auf Substanzen mit sehr kleinem Dampfdruck beschränken mußte, fehlte ihm die Vergleichsmöglichkeit mit Gasbeugungsaufnahmen. Es entging ihm deshalb, daß es sich hierbei um innermolekulare Interferenzen handelt. Er deutete sie vielmehr als zwischenmolekulare Interferenzen, indem er bei den in der flüssigen Phase parallelliegenden aliphatischen Molekülen noch eine zusätzliche seitliche Ausrichtung annahm. Diese sollte darin bestehen, daß sich die einzelnen C-Atome nebeneinanderliegender Moleküle jeweils in einer Ebene befinden würden (Abb. 11). Die Abstände der so entstehenden "Netzebenen" wären dann halb so groß wie die Abstände übernächster C-Atome, also 1,26 Å. Von den beiden Beugungsringen mit zugehörigen Braggabständen von etwa 1,2 und 2,1 Å (Tab. 1, S. 21) wurde deshalb von MAXWELL der erste als ein an solchen Netzebenen entstandener Reflex gedeutet. Zur Erklärung des zweiten Beugungsringes mußte er dann noch weitere nicht näher beschriebene Netzebenen annehmen. Wie schon im einzelnen ausgeführt, ergab sich aber bei den eigenen Messungen auf Grund der Vergleichsmöglichkeiten mit Gasbeugungsaufnahmen, daß es sich dabei gar nicht um z w i s c h e n m o l e k u l a r e Interferenzen handelt, sondern vielmehr um i n n e r m o l e k u l a r e Interferenzen. Es ist somit erwiesen, daß MAXWELLs Annahme einer zusätzlichenseitlichen Ausrichtung parallelliegender aliphatischer Moleküle nicht zutrifft. Es ist vielmehr anzunehmen, daß keine über die Parallelorientierung hinausgehende gegenseitige Ausrichtung dieser Moleküle besteht.

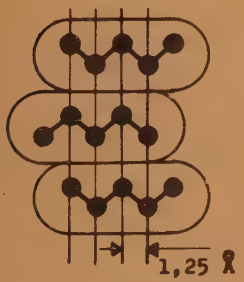


Abb. 11 Zusätzliche seitliche Ausrichtung parallelliegender aliphatischer Moleküle nach MAXWELL [7] (● C-Atom).

2.2 Flüssigkeitsordnung bei Glykol und Glyzerin

Glykol und Glyzerin sind stark assoziierte Flüssigkeiten,

wie sich vor allem aus ihrer großen Viskosität[1]) ergibt [23]. Diese ausgeprägte Assoziationsneigung ist zurückzuführen auf den prozentual hohen Anteil von OH-Gruppen am Molekülaufbau. (Diese Gruppen neigen stark zur Bildung von Wasserstoffbrücken. Ein Beispiel dafür ist das Doppelmolekül der Essigsäure (Abb. 10, S. 23), das durch zwei solche Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird.)

Im allgemeinen nimmt man bei den Alkoholen auf Grund der Röntgenbeugungsversuche von STEWART [4] und auf Grund von Untersuchungen über die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation dieser Substanzen [24] das in Abb. 12 skizzierte Assoziationsschema an. Dabei bilden zwei auf Lücke stehende Reihen von parallelliegenden Molekülen eine Kette, wobei die Moleküle mit ihren Längsachsen quer zur Kettenachse liegen. Solche Assoziationsketten haben deshalb eine Breite, die annähernd durch die doppelte Moleküllänge 2L bestimmt wird, und eine Dicke, die mit der Moleküldicke D übereinstimmt (Abb. 12 (c)). Bei dichter Packung derartiger Gebilde mit rechteckigem Querschnitt kommen dann zwei verschiedene strichgitterähnliche Anordnungen zustande: bei übereinanderliegenden Ketten ergibt sich die Moleküldicke D, bei nebeneinanderliegenden Ketten die doppelte Moleküllänge 2L als "Gitterkonstante". Beide Interferenzen hat STEWART an den von ihm untersuchten primären Alkoholen festgestellt. (Bei der zweiten Interferenz ergab sich allerdings ein etwas kleinerer Braggabstand. Diese Abweichung wurde so gedeutet, daß die Moleküle ähnlich

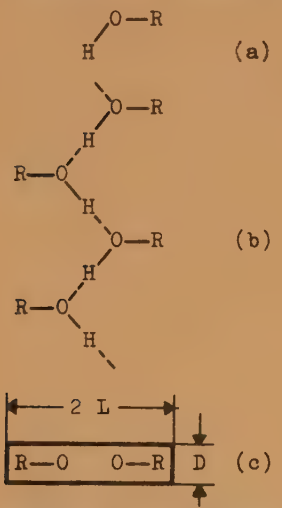


Abb. 12 Assoziationsschema der primären Alkohole nach STEWART. (a) Einzelmolekül, (b) Teil einer Assoziationskette, (c) Querschnitt einer Kette (schematisch).

[1]) Bei 20 °C hat der nichtassoziierte Äthyläther eine Viskosität von $3 \cdot 10^{-3}$ P, während Glykol $2 \cdot 10^{-1}$ P und Glyzerin sogar 15 P aufweist.

ihrer gegenseitigen Lage in der kristallinen Phase nicht senkrecht sondern etwas schräg zur Kettenachse stehen. Dadurch fällt dann die Kettenbreite um den Sinus dieses Neigungswinkels verkürzt aus.)

Bei dem dreiwertigen Alkohol Glyzerin konnte nun weder bei der Elektronenbeugungsuntersuchung von L.R. MAXWELL [7], noch in den eigenen Aufnahmen, noch bei der Röntgenbeugungsuntersuchung von K. LARK-HOROVITZ und E.P. MILLER [25] ein zweiter Beugungsring beobachtet werden. Ebenso fehlte er nach den eigenen Untersuchungen bei Glykol. Vielmehr ergab sich bei diesen Alkoholen - von den schon besprochenen innermolekularen Interferenzen abgesehen - nur ein Beugungsring, der zur Moleküldicke gehört. (Nach Tab. 1 wurden bei Glykol 3,96 Å, bei Glyzerin 4,34 Å gemessen. Diese Werte liegen einwandfrei in dem von STEWART [4] für die Moleküldicke gefundenen Intervall von 3,8 - 4,6 Å.) Es muß hier deshalb ein vom allgemeinen Schema abweichendes Assoziationsverhalten vorliegen. Im folgenden wird eine einfache sterische Überlegung ergeben, daß bei diesen mehrwertigen Alkoholen eine bevorzugte Kettenassoziation in Molekülläng srichtung zu erwarten ist. Diese Form stimmt dann auch überein mit dem experimentellen Beugungsbefund:

Beim Glykolmolekül weisen Dipolmomentenbestimmungen [26] [27] darauf hin, daß die OH-Gruppen in Transstellung stehen (Abb. 13). Dadurch bekommt das Molekül eine gestreckte Form, wobei sich die OH-Gruppen in exponierter Stellung an den Molekülenden befinden. Zwei solche Moleküle können sich deshalb mit ihren OH-Gruppen (den die Wasserstoffbrükkenbindungen eingehenden Molekülteilen) dann besonders nahe kommen, wenn sie in Richtung der Molekülläng sachsen hintereinanderliegen. Außerdem können sich in diesem Fall doppelte H-Brücken ausbilden (Abb. 14), die infolge starker Dipolkräfte besonders stabil sind. Nimmt man für das Glyzerinmolekül eine ähnlich gestreckte

Abb. 13 Gerüst des Glykolmoleküls bei Transstellung der OH-Gruppen (● C, O O). Alle Atome liegen dabei in der Zeichenebene.

Form mit den beiden endständigen OH-Gruppen in Transstellung an, so ist für beide Alkohole eine Kettenassoziation nach Abb. naheliegend.

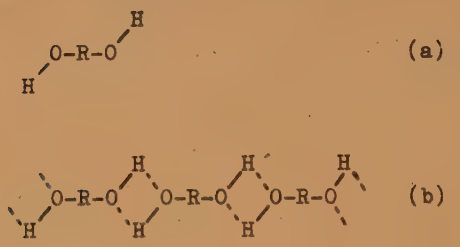


Abb. 14 Kettenassoziation in Richtung der Moleküllängsachse. (a) Einzelmolekül, (b) Teil einer Assoziationskette.

Wegen der dabei auftr tenden doppelten Wasserstoffbrücken sind die an diesen Bindungen beteili ten OH-Gruppen valenzmäß abgesättigt. Zumindest beim Glykol, das keine weiteren OH-Gruppen besitzt, ist deshalb bei dichter Packung der einzelnen Assoziationskette die natürlich wiederum deren bevorzugte Parallelorientierung zur Folge hat - nicht noch eine zusätzliche seitliche Ausrichtung nach Abb. 15 (b) zu erwarten. (Dies wäre nur dann anzunehmen, wenn sich die OH-Gruppen benachbarter Ketten zusätzlic anziehen könnten, was aber wegen ihrer schon innerhalb der Ket ten erfolgten valenzmäßigen Absättigung nicht mehr möglich ist Deshalb ist die unausgerichtete Anordnung (a) die wahrscheinlichere. Diese Form der gegenseitigen Anordnung der einzelnen Moleküle, die sich nach obigem mit den beim Glykol auftretenden zwischenmolekularen Kräften in Einklang befindet, stimmt nun tatsächlich auch überein mit dem experimentellen Befund, wonach bei dieser Flüssigkeit nur eine zur Moleküldicke gehörende Interferenz beobachtet wurde. Denn zunächst ist eine solche Interferenz zwischen den parallelliegenden Assoziationsketten zu erwarten, da deren Querdimensione

Abb. 15 Seitliche Anordnung der Assoziationsketten von Abb. 14, (a) bei fehlender, (b) bei vorhandener gegenseitiger Fixierung der Ketten (o—o einzelnes Molekül innerhalb einer Kette).

mit denen des einzelnen Moleküls übereinstimmen. Während aber bei Anordnung (b) noch eine zusätzliche Interferenz mit der einfachen Moleküllänge als zugehörigem Braggabstand auftreten müßte, entfällt dies bei (a) wegen "Aufrauhung" der entsprechenden Netzebenen.

Bei Glyzerin sind auf Grund der um nahezu zwei Zehnerpotenzen größeren Viskosität (siehe S. 26) Querverbindungen zwischen den Ketten mit Sicherheit zu erwarten, zumal die mittleren OH-Gruppen an der eigentlichen Kettenassoziation nicht beteiligt sind und deshalb für solch eine "Vernetzung" in Frage kommen. Da aber bei dieser Substanz ebenso nur der zur Moleküldicke gehörende Beugungsring beobachtet wurde, treten diese Querverbindungen offenbar nicht in der zur Ausbildung der Ordnung (b) nötigen Regelmäßigkeit auf.

Zusammenfassend hat sich also für die Flüssigkeitsordnung der mehrwertigen Alkohole Glyzerin und Glykol folgendes ergeben: Die einzelnen Moleküle bilden Assoziationsketten, indem sie sich in Molekülläng srichtung hintereinander anordnen. Dabei bilden sich zwischen je zwei benachbarten Molekülen doppelte Wasserstoffbrückenbindungen aus. Eine seitliche Ausrichtung benachbarter Assoziationsketten gemäß Abb. 15 (b) liegt nicht vor, lediglich die einfache Parallelorientierung nach Abb. 15 (a).

2.3 Abhängigkeit der Flüssigkeitsordnung von der Molekülform

An der Flüssigkeitsgruppe Glyzerin - Glyzerintriacetat - Rizinusöl konnte der Einfluß der Molekülform auf die Flüssigkeitsordnung verfolgt werden. Die OH-Gruppen des Glyzerins wurden zunächst durch die noch relativ kurzen Acetatgruppen $-OCOCH_3$ ersetzt (Glyzerin ⟶ Glyzerintriacetat) und diese wiederum durch die schon um ein Beträchtliches längeren Rizinolsäurereste $-OCOC_{17}H_{33}O$ (Glyzerintriacetat ⟶ Rizinusöl). In Tab. 2 sind die gemessenen Braggabstände mit einer Bemerkung über die Stärke der jeweiligen Beugungsringintensität angegeben. Danach geht bei der ersten Substitution der gemessene Braggabstand von 4,34 Å auf 4,07 Å zurück. Daraus muß geschlos-

Substanz	Bruttoformel	d_{Bragg}	Intensität
Glyzerin	$C_3H_5(OH)_3$	4,34	mittel
Glyzerintriacetat	$C_3H_5(OCOCH_3)_3$	4,07	gering
Rizinusöl	$C_3H_5(OCOC_{17}H_{33}O)_3$	4,51	stark
Essigsäure	$HOCOCH_3$	4,09	
Vakuumpumpenöl F	Kohlenwasserstoff-gemisch	4,61	

Tab. 2 Vergleich der bei verschiedener Molekülform gemessenen zwischenmolekularen Interferenzen (Braggabstände in Å, Meßfehler etwa 2 %.

sen werden, daß beim Glyzerintriacetat nicht mehr das Gesamtmolekül an der Interferenz beteiligt ist, denn das Glyzerinmolekül kann bei Einbau der Acetatgruppen unmöglich flacher werden. Vielmehr muß wegen der guten Übereinstimmung mit dem Essigsäurewert (Tab. 2) angenommen werden, daß die beobachtete Interferenz nur durch die Acetatgruppen bewirkt wird. Dieser Befund führt zu der Vorstellung, daß (zumindest in der flüssigen Phase) die Acetatgruppen vom Molekülmittelteil abstehen, daß also nicht die geknäulte Form (Abb. 15 (a)), sondern die gestreckte Form (b) vorliegt. Denn dann berühren sich Nachbarmoleküle bevorzugt längs dieser "ausgestreckten Arme", während für die Abstände ihrer Mittelpunkte keine definierten Werte zu erwarten sind. Offenbar besteht also die Flüssigkeitsstruktur bei solch unebenen Molekülen nicht mehr in einer Ordnung zwischen den ganzen Molekülen (wie es in den Molekülgittern der organischen kristallinen Substanzen der Fall ist), sondern nur noch zwischen exponierten Teilbereichen auf Grund einfacher Raumerfüllungstendenzen (in den freien Raum zwischen die "ausgestreckten Arme" eines Moleküls dringen die "Arme" anderer

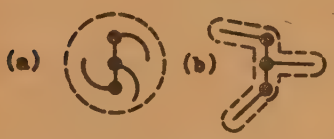


Abb. 16 (a) geknäulte, (b) gestreckte Form des Glyzerintriacetatmoleküls (schematisch).

Moleküle ein). Aus diesem nur noch partiellen Beteiligtsein des Moleküls an einer zwischenmolekularen Interferenz erklärt sich dann auch deren geringere Intensität (Tab. 2). (Möglicherweise spielt dabei auch noch die Behinderung der Acetatgruppenausrichtung infolge ihrer Bindung an den zentralen Glyzerinteil eine Rolle.)

Beim Rizinusöl hat sich auf Grund der Meßergebnisse an obigem Sachverhalt prinzipiell nichts geändert, denn auch bei diesem Glyzerinderivat ist der gemessene Braggabstand so, wie er auf Grund der angesetzten Seitenketten zu erwarten ist. Zum Vergleich stand diesmal allerdings nicht die Rizinolsäure selbst zur Verfügung, aber das Vakuumpumpenöl F als Gemisch längerer Kohlenwasserstoffketten ist bezüglich der hier interessierenden Kettendicke gleichwertig. Während Rizinusöl 4,51 Å ergab, wurde für Öl-F 4,61 Å gemessen (Tab. 2). Die Übereinstimmung ist genügend gut, um sagen zu können, daß auch hier die beobachtete Interferenz an den Seitenketten entstanden ist. Die dabei beobachtete Zunahme der Beugungsintensität gegenüber Glyzerintriacetat könnte zunächst damit erklärt werden, daß der prozentuale Anteil des interferenzunbeteiligten zentralen Glyzerinrestes am Gesamtmolekül kleiner geworden ist. Daß dabei aber die an Glyzerin beobachtete Intensität sogar übertroffen wird (Tab. 2), muß noch andere Gründe haben. (Die zwischenmolekulare Interferenz des Rizinusöls ist so intensiv, daß sie abweichend vom Üblichen im Schwärzungsverlauf der Beugungsaufnahmen als echtes Maximum auftritt: Abb. 7, S. 20.) Zum Teil mag dies dem Umstand zuzuschreiben sein, daß Rizinusöl besonders dünne Folien ergab, und dadurch die auf S. 20 gezeigte Schwächung der Beugungsringintensität infolge Mehrfachstreuung geringer ausfiel als bei anderen Substanzen. Es ist aber auch an folgende Erklärung zu denken: Wegen ihrer beträchtlichen Länge besteht für die drei Seitenketten des Rizinusölmoleküls die Möglichkeit, sich zunächst untereinander parallel auszurichten (Abb. 17). Dadurch bekommt das einzelne Molekül Scheibengestalt, wobei die Scheibendicke mit der Dicke der Seitenketten übereinstimmt. Bei einer solchen Molekülform ist aus zwei Gründen große

Intensität der zwischenmolekularen Interferenz zu erwarten: Einmal ergibt sich auf Grund der großen Scheibenoberfläche besonders gute Anlagerungsmöglichkeit für Nachbarmoleküle, wobei bevorzugt die Parallelstellung der Scheiben zu erwarten ist (Abb. 19, S. 34). Zum anderen ist die Zahl der Atome, die sich bei derartiger Parallelorientierung zweier Molekül-"Scheiben" in dem durch die Scheibendicke definierten Normalenabstand gegenüberstehen, entsprechend groß.

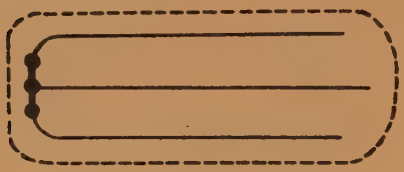


Abb. 17 Scheibenform des Rizinusölmoleküls bei gegenseitiger Parallelorientierung der vom zentralen Glyzerinteil (dick gezeichnet) ausgehenden Seitenketten.

(Bei der "Reflexion" an dem durch derartig übereinanderliegende Molekülscheiben gebildeten Strichgitter kommt es nur auf diesen Normalenabstand an, der dabei die Bedeutung des zugehörigen Netzebenenabstandes hat.)

Bei den hier angestellten vergleichenden Versuchen hat sich somit ergeben, daß zwischen größeren Molekülen in der flüssigen Phase nur dann ausgeprägte Ordnungszustände zu erwarten sind, wenn bei diesen durch glatte Form die Möglichkeit zu gegenseitiger Anlagerung gegeben ist. Anderenfalls beschränkt sich die Flüssigkeitsordnung auf die gegenseitige Ausrichtung von Teilbereichen der einzelnen Moleküle.

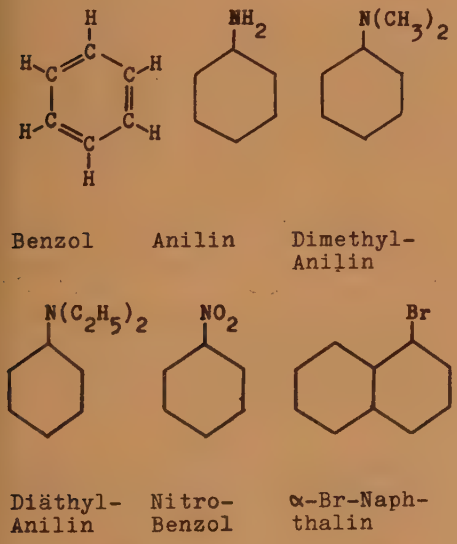
3. Untersuchungen an aromatischen Substanzen

3.1 Gemessene Braggabstände

Die bei den hier untersuchten aromatischen Flüssigkeiten gemessenen Braggabstände sind in Tab. 3 aufgeführt. Es handelt sich dabei schon um die zwischenmolekularen Interferenzen, während die innermolekularen Interferenzen, die diesmal durch Vergleich mit Benzoldampfaufnahmen ermittelt wurden, nicht mehr aufgeführt sind. Von flüssigem Benzol konnten allerdings keine Elektronenbeugungsaufnahmen gemacht werden, da dessen Dampfdruck zu groß war (bei 20 °C 75 Torr) und auch die Flüssigkeitsfolien zu schnell rissen. Die hier angegebenen Benzolwerte sind vielmehr einer Röntgenbeugungsuntersuchung von S. KATZOFF [11] entnommen. Der Grund, weshalb diese Substanz trotzdem mit aufgeführt ist, ist folgender: Während es von den hier untersuchten aromatischen Flüssigkeiten bisher noch keine Strukturvorstellungen gab, waren für Benzol zwei stark voneinander abweichende Vorstellungen entwickelt worden [11], [28]. Es lag deshalb nahe, diese "Stammsubstanz" der organischen Chemie in die hier durchge-

Benzol	4,7	3,4
Anilin	4,64	3,31
Dimethylanilin	4,27	----
Diäthylanilin	4,37	----
α-Br-Naphthalin	3,74	5,79
Nitrobenzol	4,06	----

Tab. 3 Gemessene Braggabstände der zwischenmolekularen Interferenzen der untersuchten aromatischen Flüssigkeiten (Werte in Å, Meßfehler etwa 2 %). Die Intensität der in der zweiten Spalte aufgeführten Interferenzen ist sehr gering.



Benzol Anilin Dimethyl-Anilin

Diäthyl-Anilin Nitro-Benzol α-Br-Naphthalin

Abb. 18 Strukturformeln der untersuchten aromatischen Flüssigkeiten.

führte vergleichende Untersuchung einzubeziehen, einmal, um dabei Anknüpfungspunkte zur Deutung der eigenen Beugungsbilder zu bekommen, zum anderen, um möglicherweise auch eine Entscheidung zwischen beiden Benzolstrukturen herbeiführen zu können.

Die untersuchten Flüssigkeiten bestehen im wesentlichen aus flachen Molekül-"Scheiben" (sowohl beim Benzol-, als auch beim Naphthalinring liegen alle C-Atome in einer Ebene) mit einer Dicke von etwa 3,5 Å ([29], S. 98). Wie schon gezeigt, ist bei den aliphatischen Substanzen die Parallellagerung der Molekül-"Stäbe" vorherrschendes Ordnungsprinzip. Es liegt deshalb nahe, bei den aromatischen Substanzen bevorzugte Parallellagerung der Molekül-"Scheiben" anzunehmen (Abb. 19). Diese Ansicht vertritt z.B. auch G. BRIEGLEB ([30], S. 50) auf Grund von Kerrkonstantenmessungen. Bei dieser Anordnung wird die "Gitterkonstante" durch die Scheibendicke bestimmt. Es wäre dann also für die Hauptinterferenz ein einheitlicher Braggabstand von etwa 3,5 Å zu erwarten. Nach Tab. 3 ist dies nicht der Fall. Es kann deshalb bei den Aromaten nicht uneingeschränkt diejenige Ordnung vorliegen, die auf Grund der Molekülform zu erwarten wäre.

Abb. 19 "Strichgitter", gebildet aus zueinander parallelliegenden Molekülscheiben. Als Gitterkonstante ergibt sich dabei die Scheibendicke.

3.2 Flüssigkeitsordnung des α-Br-Naphthalins

Am übersichtlichsten liegen die Verhältnisse beim α-Br-Naphthalin. Aus der Raumbeanspruchung des Naphthalinmoleküls in seinem Gitter [31] kann auf eine Moleküldicke von 3,7 Å und eine Breite von 6,1 Å geschlossen werden. (Die in diesem Zusammenhang nicht interessierende Länge beträgt 8,7 Å.) Die gemessenen Braggabstände stimmen damit gut überein (siehe Tab. 3). Da hierbei die 3,7 Å-Interferenz die weit intensivere ist, kann zunächst auf ausgeprägte Parallellagerung der Moleküle nach Abb. 19 geschlossen werden. Aber auch bei der seitli-

chen Anordnung der Moleküle müssen noch gewisse Regelmäßigkeiten vorhanden sein, wie sich aus dem Auftreten der - allerdings nur schwachen - 5,8 Å-Interferenz ergibt. Da dieser Braggabstand recht gut mit der Molekülbreite übereinstimmt, ist dabei bevorzugt eine Anordnung nach Abb. 20 anzunehmen. Inwieweit bei ihrem Entstehen die Bromatome beteiligt sind, wurde nicht näher untersucht. Da aber nach dielektrischen Messungen von E. FISCHER [32] α-Br-Naphthalin als nicht-assoziiert anzusehen ist, scheint es sich hierbei wieder um den Einfluß der Molekülform zu handeln: Die üblichen zwischenmolekularen Anziehungskräfte sind um so größer, je größer die sich gegenüberstehenden Molekülflächen sind. Deshalb ist bei der seitlichen Anordnung der Moleküle die Ausrichtung quer zur Molekülläng sachse energetisch bevorzugt.

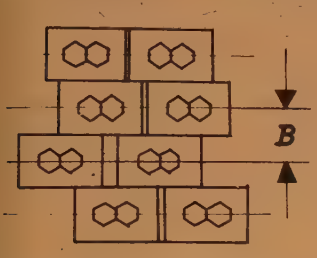


Abb. 20 Bevorzugte seitliche Orientierung der α-Br-Moleküle quer zur Molekülläng sachse, wobei sich als "Gitterkonstante" die Molekülbreite B ergibt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß beim α-Br-Naphthalin die auf Grund der Molekülform zu erwartende Ordnung vorliegt. Sie besteht in einer bevorzugten Parallelorientierung der einzelnen Molekülscheiben nach Abb. 19, wobei gleichzeitig eine - allerdings nur schwach ausgeprägte - seitliche Parallelausrichtung nach Abb. 20 eintritt.

3.3 Die Flüssigkeitsordnung des Benzols nach S. Katzoff und nach W.C. Pierce

Für die Flüssigkeitsstruktur von Benzol gab es bisher zwei völlig verschiedene Vorstellungen, die beide auf Fouriertransformationen von Röntgenbeugungsaufnahmen beruhen. S. KATZOFF [11] nimmt eine verwackelte kristalline Struktur an. (Abb. 21 zeigt die Elementarzelle des Gitters, das von den Benzolmolekülen im festen Aggregatzustand gebildet wird [33]. Inwieweit sich die Ordnung des flüssigen Benzols nach KATZOFF davon unter-

scheidet, wird nicht näher angegeben.) W.C. PIERCE [28] dagegen deutet das Ergebnis seiner Fouriertransformation als hexagonale Schichtenstruktur der in Abb. 22 skizzierten Form. Obwohl beide Autoren die gleiche Meßkurve benutzen (nämlich die von KATZOFF), kommen sie somit zu völlig verschiedenen Resultaten. Daraus läßt sich ermessen, wie groß der Spielraum sein kann bei der Deutung des Beugungsbildes einer mehratomigen Flüssigkeit lediglich auf Grund einer Fourieranalyse, worauf auf S. 4 schon allgemein hingewiesen wurde.

Zunächst erscheint die PIERCEsche Schichtenstruktur (Abb. 22)

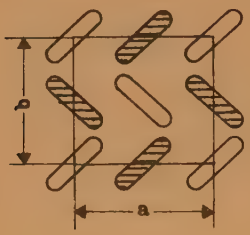


Abb. 21 Elementarzelle des Benzolgitters nach COX [33]. Die Benzolmoleküle liegen mit ihren Ringebenen senkrecht zur Zeichenebene. Die Abmessungen der Gitterzelle sind: a = 7,44 Å, b = 6,81 Å, c = 9,65 Å (c senkrecht zu a und b). Die schraffierten Moleküle liegen um c/2 unter den unschraffierten.

als die wahrscheinlichere; denn sie enthält einmal die auf Grund der Scheibenform zu erwartende Stapelung der Moleküle quer zur Scheibenebene (Abb. 19), zum anderen kann die hexagonale seitliche Ordnung als ganz normaler Packungseffekt aufgefaßt werden: Der seitliche Abstand der Moleküle von 6,7 Å (Abb.22) ist nur unbedeutend größer als der aus der Größe der Gitterzelle des kristallinen Benzols bestimmbare "Scheiben"-Durchmesser von 6,4 Å [1]). Bei dieser Struktur berühren sich also die Moleküle

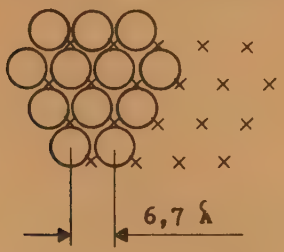


Abb. 22 Hexagonale Schichtenstruktur des flüssigen Benzols nach PIERCE [28]. Die Benzolmoleküle liegen mit ihren Ringebenen in der Zeichenebene. Die Kreuze bezeichnen die Mittelpunkte der in der nächsten Schicht liegenden Moleküle. Der Schichtenabstand beträgt 3,6 Å.

[1]) Die bei Abb. 21 in der Zeichenebene liegende Flächendiagonale der Gitterzelle hat eine Länge von $\sqrt{7{,}44^2 + 6{,}81^2} = 10{,}1$ Å. Unter der Annahme, daß sich benachbarte Moleküle berühren, stellt diese Strecke annähernd die Summe aus Scheibendurchmesser und -dicke dar. Mit dem üblichen Wert von 3,7 Å für die Dicke ergibt sich daraus 6,4 Å für den Durchmesser.

auch seitlich. Die hexagonale Struktur stellt sich dann ganz von selbst ein (siehe hierzu entsprechende Modellversuche von H.A. STUART [17]). Der Vergleich mit den Ergebnissen der eigenen Messungen an den oben aufgeführten Benzolderivaten spricht jedoch gegen diese Struktur. Dagegen kann die quasikristalline Benzolstruktur nach KATZOFF bestätigt werden. Dies soll im folgenden näher ausgeführt werden.

3.4 Vergleich Benzol - α-Br-Naphthalin

In Tab. 4 sind die in diesem Zusammenhang interessierenden experimentellen Befunde zusammengestellt.

Bei Zugrundelegung der Struktur von PIERCE wäre im Beugungsbild des Benzols eine starke 3,6 Å-Interferenz zu erwarten, ent-

Benzol	4,7 stark	3,4 schwach und breit
α-Br-Naphthalin	5,79 schwach	3,74 stark

Tab. 4 Gegenüberstellung der an Benzol und α-Br-Naphthalin gemessenen Braggabstände (Werte in Å) und Angaben über die Stärke der verschiedenen Interferenzen.

standen an den in diesem Abstand übereinanderliegenden Molekülschichten[1]), und die beobachtete 3,4 Å-Interferenz des Benzols ließe sich zunächst damit erklären. Nun war aber nach S. 34 die 3,7 Å-Interferenz des α-Br-Naphthalins ebenso an einer Schichtenstruktur entstanden (in Abb. 19 stellt jede der übereinanderliegenden Molekül-"Scheiben" eine Netzebene dar). Da diese Moleküle aber nur eine geringe seitliche Ordnung besitzen (S. 35), ist anzunehmen, daß dabei die Schichten im wesentlichen beschränkt sind auf die seitliche Ausdehnung jeweils eines einzigen Moleküls. Deshalb hätte das Benzol im Falle des Vorliegens der PIERCEschen Struktur eine besser ausgebildete Schichtenstruktur als das α-Br-Naphthalin. Dementsprechend müßte dann aber auch die 3,4 Å-Interferenz des Benzols stärker auftreten

[1]) Ganz allgemein kommt es bei der "Reflexion" an Netzebenenscharen nur auf deren Normalenabstand an. Für die hier betrachtete Benzol-Interferenz ist deshalb die seitliche Versetzung aufeinanderfolgender Schichten (siehe Abb. 22) ohne Bedeutung.

als die 3,7 Å-Interferenz des α-Br-Naphthalins. Beobachtet wurde das Gegenteil (siehe Tab. 4).

In Abb. 23 ist eine Molekülläge der KATZOFFschen Struktur nach Abb. 21 dargestellt. Im Benzol- K r i s t a l l liegen derartige Schichten im Abstand von 4,8 Å übereinander. Um die richtige makroskopische Dichte des f l ü s s i g e n Benzols zu erhalten, muß man hier sogar mit einem Abstand von 6 Å rechnen. Es besteht deshalb bei der KATZOFFschen Benzolstruktur im Gegensatz zu der von PIERCE kein Anlaß für einen starken 3,6 Å-Reflex, entstanden an übereinanderliegenden Molekülläge. Was man als 3,4 Å-Interferenz beobachtet, muß in diesem Falle anderer Herkunft sein. In Abb. 23 sind zwei verschiedene Netzebenenscharen I und II eingezeichnet. Da die Mittelpunkte benachbarter Moleküle etwa 5,1 Å auseinanderliegen (halbe Summe aus Scheibendurchmesser und -dicke), beträgt der Netzebenenabstand bei I 5,1 Å, bei II 3,6 Å. Die gemessenen Braggabstände weichen im Höchstfall um 8 % davon ab. Man kann sich deshalb im Falle der KATZOFFschen Struktur die 4,7 Å-Interferenz an Netzebenen der Art I entstanden denken, die 3,4 Å-Interferenz an Netzebenen der Art II. Da sich bei letzteren die in derselben Ebene liegenden Moleküle nicht mehr direkt berühren, ist anzunehmen, daß diese Netzebenen stärker verwackelt sind als die der Art I. Deshalb ist bei dieser Struktur die 3,4 Å-Interferenz schwächer zu erwarten als die 4,7 Å-Interferenz, was mit dem experimentellen Befund übereinstimmt. Dieser Vergleich fällt somit zu Gunsten der Benzolstruktur von KATZOFF aus.

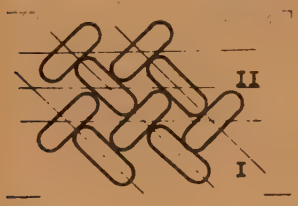


Abb. 23 Gegenseitige Orientierung der Benzolmoleküle bei der KATZOFFschen Struktur (Ringebenen senkrecht zur Zeichenebene)

Interessant ist in diesem Zusammenhang der Hinweis auf ein Ergebnis der schon mehrmals erwähnten Modellversuche zur Flüssigkeitsordnung von H.A. STUART [17]. Dabei hat sich im Fall von Teilchen mit Quadrupolmoment ergeben, daß diese bevorzugt viereckige und grätenförmige Anordnungen ausbilden (Abb. 24). Bei Vergleich mit der gegenseitigen Anordnung der Benzolmoleküle

in den Netzebenenscharen I und II der Benzolstruktur nach KATZOFF (Abb. 23) ergibt sich nun, daß hier dieselben Anordnungen wiederkehren, und zwar tritt die viereckige Anordnung der Abb. 24 in den Netzebenen der Art I auf und die grätenförmige in den Netzebenen der Art II. Angaben über das Quadrupolmoment des Benzolmoleküls konnten in der Literatur nicht gefunden werden, so daß offenbleiben muß, inwieweit es sich hierbei um eine echte Erklärung der KATZOFFschen Benzolstruktur handelt.

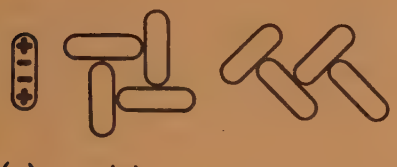


Abb. 24 Bevorzugte Anordnung von Teilchen mit Quadrupolmoment auf Grund von Schüttelversuchen von H.A. STUART [17]. (a) Ladungsverteilung im Einzelteilchen, (b) viereckige Anordnung, (c) grätenförmige Anordnung.

3.5 Vergleich Benzol - Anilin

Zunächst sind wieder die experimentellen Befunde gegenübergestellt (Tab. 5). Daraus ist ersichtlich, daß sich die Beugungsbilder von Benzol und Anilin weitgehend gleichen. Deshalb muß für Anilin im wesentlichen die gleiche Struktur angenommen

Benzol	4,7 stark	3,4 schwach u. breit
Anilin	4,64 stark	3,31 schwach u. breit

Tab. 5 Gegenüberstellung der an Benzol und Anilin gemessenen Braggabstände, zusammen mit einer Angabe über die Stärke der jeweiligen Interferenz (Werte in Å).

werden wie für Benzol. Es ist nun zu fragen, für welche der beiden Benzolstrukturen dies besser möglich ist. Das Anilinmolekül unterscheidet sich vom Benzolmolekül durch die NH_2-Gruppe (Abb. 18, S. 33). Bei einem C-N-Abstand von 1,4 Å und einem Wirkungsradius der NH_2-Gruppe von 2 Å ragt diese als seitlicher Vorsprung um 1,5 Å aus dem Benzolring heraus. Für die PIERCEsche hexagonale Struktur (Abb. 22), die als Folgeerscheinung der seitlichen Symmetrie der Benzol-"Scheiben" aufzufassen war,

müßte dies eine beträchtliche Störung bedeuten. Zumindest müßte sich dann beim Anilin gegenüber dem Benzol der seitliche Molekülabstand deutlich vergrößern, denn bei dieser Anilinstruktur würde jede Molekülscheibe an sechs Stellen ihrer Peripherie mit Nachbar-"Scheiben" in Berührung stehen. Bei der KATZOFF-schen Struktur wird jedes Molekül nur an zwei solchen Stellen von Nachbarmolekülen berührt (siehe Abb. 23). Daher ist diese Anordnung gegenüber seitlichen Veränderungen des Moleküls weniger empfindlich als die PIERCEsche Struktur.

Das experimentelle Ergebnis, daß Benzol und Anilin im wesentlichen die gleiche Flüssigkeitsstruktur besitzen, spricht somit wiederum für die KATZOFFsche und gegen die PIERCEsche Benzolstruktur.

3.6 Vergleich von Anilin mit Dimethyl- und Diäthylanilin und Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Bei der Untersuchung dieser Flüssigkeitsgruppe ergab sich ein zunächst völlig unverständlicher experimenteller Befund: Der gemessene Braggabstand verringert sich bei Einbau der CH_3- und C_2H_5-Gruppen in das Anilinmolekül (siehe Tab. 6). Dies ist etwas völlig Neues, denn in ähnlichen Fällen war bisher stets eine Zunahme festgestellt worden [34], [35]- ganz im Sinne der dabei stattfindenden Molekülvergrößerung. Dieser experimentelle Befund bestätigt aber erneut in recht anschaulicher Weise die Sonderstellung der Benzol- und Anilinstruktur, wie im folgenden näher erläutert werden soll.

Anilin	4,64	3,31
Dimethylanilin	4,27	----
Diäthylanilin	4,37	----

Tab. 6 Gegenüberstellung der an Anilin und zwei seiner Derivate gemessenen Braggabstände (Werte in Å, Meßfehler etwa 2 %).

In Abb. 25 sind noch einmal gegenübergestellt (a) die T-förmige Anordnung benachbarter Molekülscheiben in der flüssigen Phase des Benzols und Anilins und (b) die z.B. beim α-Br-Naphthalin gefundene Parallelorientierung. Bei Anordnung (a) ist der zur intensivsten Interferenz gehörende Netzebenenabstand gegeben durch die halbe Summe aus Scheibendicke und Scheibendurchmesser, bei (b) durch die Scheibendicke. Deshalb ist bei (a)

ein Braggabstand von etwa 5 Å, bei (b) von nur etwa 3,5 Å zu erwarten, in Übereinstimmung mit den an Benzol und Anilin einerseits und α-Br-Naphthalin andererseits gemessenen Werten. Wenn nun durch seitliche Vergrößerung des Anilinmoleküls die KATZOFFsche Struktur mit ihrer Anordnung der Benzolreste nach Abb. 25 (a) nicht mehr möglich ist, so ist anzunehmen, daß sich bei ihrer Auflösung wieder die übliche Parallelorientierung nach Abb. 25 (b) einstellt, verbunden mit einer dementsprechenden Verringerung des zugehörigen Netzebenenabstandes. (Die Parallelorientierung ist von einer seitlichen Molekülvergrößerung weitgehend unabhängig.) Dieser Strukturwandel ist nun offenbar eingetreten beim Übergang vom Anilin zum Dimethyl- und Diäthylanilin. Die Abweichungen der in den beiden letzten Fällen gemessenen Braggabstände von dem nach Abb. 25 dafür zu erwarten gewesenen 3,7 Å-Wert läßt sich auf Grund der übrigen Molekülform gut verstehen. Die drei Valenzen des N-Atoms liegen nämlich nicht in einer Ebene, so daß bei den untersuchten Anilinderivaten die Alkylgruppen aus der Ebene des Benzolrestes herausragen. Diese Moleküle stellen somit nicht völlig flache Scheiben dar, so daß der etwas größere Braggabstand unmittelbar verständlich wird.

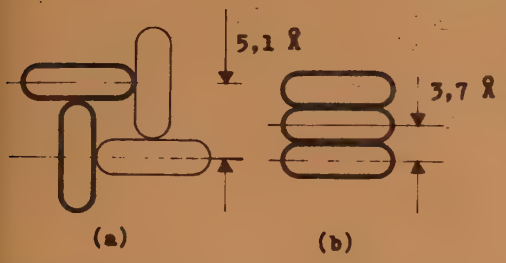


Abb. 25 (a) T-förmige Orientierung, (b) Parallelorientierung benachbarter Benzol-"Scheiben" (Scheibenebene senkrecht zur Zeichenebene).

Zusammenfassend hat sich bei den hier untersuchten aromatischen Flüssigkeiten folgendes Bild ihrer jeweiligen Flüssigkeitsstruktur ergeben: Beim Anilin liegen benachbarte Molekülscheiben mit ihren Scheibenebenen bevorzugt T-förmig zueinander (Abb. 25 (a)). Dagegen stellt sich bei den Anilinderivaten Dimethyl- und Diäthylanilin bevorzugt die übliche Parallelorientierung ein (Abb. 25 (b)). Letzteres gilt auch für die Flüssigkeitsordnung des α-Br-Naphthalins, wo außerdem eine schwache

seitliche Ordnung auftritt. Diese entsteht dadurch, daß sich nebeneinanderliegende Moleküle bevorzugt quer zur Scheiben-Längsachse aneinanderreihen (Abb. 20, S. 35). Benzol hat im wesentlichen die gleiche Flüssigkeitsstruktur wie Anilin. Von den beiden bisher davon entwickelten Strukturvorstellungen konnte die von S. KATZOFF [11] bestätigt werden. Sie stimmt im wesentlichen mit einer verwackelten kristallinen Struktur überein.

3.7 Flüssigkeitsordnung bei großem Dipolmoment (Nitrobenzol)

Als letzte organische Flüssigkeit wurde das Nitrobenzol (Abb. 18, S. 33) untersucht. Diese Substanz interessierte wegen ihres großen elektrischen Dipolmomentes von 4,3 D[1]).

An Hand der Beugungsaufnahmen ergaben sich folgende experimentellen Befunde: Es wird nur ein Beugungsring beobachtet mit einem zugehörigen Braggabstand von 4,06 Å. Die Ringbreite ist dabei deutlich größer als z.B. bei Anilin oder α-Br-Naphthalin.

Da der gemessene Braggabstand nur wenig größer ist als die Dicke der Benzolscheibe von 3,7 Å, kann auch bei dieser Flüssigkeit auf bevorzugte Parallelorientierung der Moleküle (Abb. 19, S. 34) geschlossen werden. Die beobachtete größere Ringbreite kann nach R. HOSEMANN [36] zwei Ursachen haben: Neben geringerer Größe der Molekülstapel kann gleichzeitig eine Zunahme der Abstandsschwankungen innerhalb der Stapel vorliegen. Im vorliegenden Fall mit nur einem Beugungsring läßt sich die Größe der beiden Einflüsse nicht getrennt bestimmen. Da aber beides eine Verringerung der zwischenmolekularen Ordnung bedeutet, kann gesagt werden, daß beim Nitrobenzol mit seinem großen Dipolmoment (4,3 D) die zwischenmolekulare Ordnung weniger ausgeprägt ist als bei ähnlich gebauten Molekülen mit nur geringem Dipolmoment (z.B. beim Anilin mit 1,5 D). Damit ergibt sich das Gegenteil von dem, was auf Grund der üblichen Vorstellung von den sich gegenseitig ausrichtenden Dipolen zu erwarten gewesen wäre. Neuere dielektrische Messungen von R. MECKE [37] und E. FISCHER [32] stimmen in gewisser Weise damit überein, denn es hat sich

---

[1]) 1 D = 1 Debye = 10^{-18} e.st. c-g-s-Einheiten

dabei gezeigt, daß Nitrobenzol eine nicht-assoziierte Flüssigkeit ist.

Im folgenden ist noch eine Abschätzung der bei dieser zwischenmolekularen Ordnung auftretenden Dipol-Dipol-Wechselwirkung durchgeführt. Dabei bestätigt sich, daß diese Wechselwirkung der Anlaß für die beobachtete Verminderung der zwischenmolekularen Ordnung ist.

Das Dipolmoment des Nitrobenzolmoleküls liegt auf der Verbindungslinie des N-Atoms mit dem benachbarten C-Atom an einer nicht näher bekannten Stelle (im folgenden ist dafür die Mitte dieser Strecke angenommen). Die Momentenrichtung fällt dabei mit der N-C-Richtung zusammen (Abb. 26). Die potentielle Energie zweier sich gegenüberstehender Nitrobenzolmoleküle setzt sich nun im wesentlichen zusammen aus der potentiellen Energie der beiden Benzolreste (Anziehung auf Grund von Dispersionskräften) und der potentiellen Energie der beiden Dipole (Dipol-Dipol-Wechselwirkung). Für den ersten Anteil ergibt sich aus einer Rechnung von J.H. DE BOER [38] ein Wert von $-\ 4\cdot10^{-13}$ erg[1]) (Benzolringe übereinanderliegend bei einem Normalenabstand der Kerngerüste von 3,5 Å). Für eine einfache Abschätzung des zweiten Anteils denke man sich die beiden Nitrobenzolmoleküle so übereinandergelegt, daß sie sich längs ihrer Benzolringe berühren, während die Nitro-Gruppen (und damit die Dipolmomente) alle möglichen gegenseitigen Orientierungen durchlaufen. Eine einfache Rechnung ergibt dann, daß diese Dipol-Dipol-Wechselwirkung stets positiv ausfällt (Abstoßung!) mit Werten, die zwischen $4\cdot10^{-13}$ erg (Parallelorientierung) und $1\cdot10^{-13}$ erg (Antiparallelorientierung) liegen. Die Größenordnung dieses Abstoßungspotentials ist deshalb im Falle des Nitrobenzols vergleichbar dem Anziehungspotential der übrigen Molekülteile. Wegen seiner quadratischen Abhängigkeit vom Dipolmoment beträgt es dagegen bei Molekülen wie α-Br-Naphthalin mit einem Dipolmoment von nur

Abb. 26 Lage des Dipolmomentes im Nitrobenzolmolekül ([29], S. 315).

[1]) Dabei ist für das $h\nu_0$ der DE BOERschen Rechnung ein Wert von $2\cdot10^{-11}$ erg eingesetzt. Er ergibt sich aus den von STUART ([29], S. 71) angegebenen mittleren Moleküldaten ($h\nu_0$ ist dort mit J_0 bezeichnet).

etwa 1,5 D - die gleichen Verhältnisse bezüglich Dipolmomentenlage und zwischenmolekularer Ordnung vorausgesetzt - nur noch ein Zehntel dieses Wertes und kann damit vernachlässigt werden gegenüber der sonstigen zwischenmolekularen Anziehung. Das Ergebnis dieser Abschätzung deckt sich somit mit dem experimentellen Befund, wonach gerade bei der Parallelorientierung von Nitrobenzolmolekülen eine geringere Ordnung als sonst üblich festgestellt wurde.

Das Ergebnis der Nitrobenzoluntersuchung läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Die zwischenmolekulare Ordnung wird beim Nitrobenzol weitgehend von der Form der Benzolreste bestimmt, wodurch sich eine bevorzugte Parallelorientierung der Moleküle gemäß Abb. 19, S. 34 einstellt. Die Dipolmomente üben dabei eine die Ordnung störende Wirkung aus.

4. Untersuchung von Wasser

4.1 Elektronenbeugung an Wasserfolien

Obwohl Wasser eine mehratomige Flüssigkeit ist, sind hier keine innermolekularen Interferenzen zu erwarten. Denn da die Streuintensität eines Atoms etwa proportional dem Quadrat der Kernladungszahl ist, streut im H_2O-Molekül im wesentlichen nur das O-Atom. An Hand von Gasbeugungsaufnahmen wurde dies noch einmal geprüft und bestätigt: Beugungsaufnahmen von Wasserdampf zeigen lediglich eine kontinuierlich vom Zentrum nach außen abnehmende Schwärzung ohne Beugungsringe. Daher müssen alle bei der Beugung an flüssigem Wasser auftretenden Beugungsringe zwischenmolekularen Ursprungs sein, also von der Flüssigkeitsstruktur selbst herrühren.

Die ersten solchen Aufnahmen waren mit 75 kV-Elektronen gemacht worden. Sie zeigten die für Flüssigkeiten hohe Zahl von vier Beugungsringen, die Existenz eines fünften war fraglich. Die einzelnen Ringe, insbesondere die weiter außen liegenden, waren allerdings nur schwach in einem starken Streuuntergrund zu erkennen. Es fiel auf, daß alle Ringe, auch der innerste, mehr den verhältnismäßig intensitätsschwachen und breiten innermolekularen Beugungsringen mehratomiger Flüssigkeiten glichen als den meist deutlicher ausgeprägten zwischenmolekularen Interferenzen dieser Substanzen. Dies war insofern überraschend, als man bisher auf Grund einer Arbeit von J.D. BERNAL und R.H. FOWLER [39] die Wasserstruktur für in hohem Maße "quasikristallin" gehalten hatte. Es galt deshalb zu klären, inwieweit das relativ schwache Auftreten der Wasserbeugungsringe in den Elektronenbeugungsaufnahmen auf störende Sekundäreffekte zurückzuführen war. In der Hauptsache kamen dafür in Frage Mehrfachstreuung infolge zu großer Objektdicke und die zusätzliche Streuung an der Dampfphase. Um diese Einflüsse zu verringern, wurde zunächst versucht, die Dicke der Wasserfolien herabzusetzen. Dies gelang durch Zusatz eines Netzmittels (2 °/oo Pril) und durch Oxydieren des Kupferblechs, das zum Aufspannen der Folien diente. Dadurch konnten schließlich freitragende Wasserfolien bis herab zu Dicken von 1000 Å erzeugt werden. (Die Dicke wurde wieder auf Grund der in diesen Dimensionen entstehenden

"Farben dünner Blättchen" abgeschätzt.) In Anbetracht der kleinen Kernladungszahl hätte dies für gute Beugungsaufnahmen ausreichen müssen. Die dabei erhaltenen Beugungsringe waren in der Tat etwas besser zu erkennen, an ihrem Aussehen hatte sich jedoch nichts geändert. Bei dieser Verringerung der Dicke der Wasserfolien (und damit Verringerung der Mehrfachstreuung) hatte allerdings in gleichem Maße der Anteil der strukturlosen Dampfphase an der Gesamtstreuung zugenommen. Er betrug jetzt schon fast 50 % der Streuung an dem eigentlichen Objekt. Denn bei einer Höhe der Beugungskammer von 2 mm und einem darin herrschenden Druck von etwa 20 Torr (bei 20 ^{o}C beträgt der Dampfdruck des Wassers 17,5 Torr) treffen die Elektronen beim Durchqueren der Beugungskammer auf ebenso viele Wassermoleküle wie beim Durchqueren einer Schicht kondensierten Wassers von 400 Å Dicke. Es mußte deshalb versucht werden, auch die Dicke dieses "Gasobjektes" entsprechend zu verringern. Dafür gab es zwei Möglichkeiten: einmal Verkürzung des Weges, den die Elektronen durch das Gebiet erhöhten Druckes zurücklegen müssen, zum anderen Verringerung des Dampfdruckes selbst, also Arbeiten bei erniedrigten Temperaturen. Beides ließ sich jedoch aus technischen Gründen nicht durchführen: Die Mindesthöhe der Beugungskammer - bedingt durch die Notwendigkeit, während des Betriebes neue Wasserfolien herstellen zu müssen - betrug 2 mm und war schon erreicht. Eine Erniedrigung der Temperatur hätte nur dann einen Sinn gehabt, wenn die gesamte Beugungskammer einschließlich der Folienerzeugungs- und Nachfüllvorrichtung hätte gekühlt werden können. Die dabei auftauchenden technischen Schwierigkeiten waren aber so groß, daß davon abgesehen wurde. Wie schon eingangs erwähnt, war es aber von großem Interesse, die Intensität der Wasserbeugungsringe festzustellen. Daher wurde schließlich zu sehr hohen Beschleunigungsspannungen (bis zu 500 kV) übergegangen. Denn der Wirkungsquerschnitt von Atomen gegenüber Elektronen wird umso kleiner, je größer die Elektronenenergie ist. Es können somit bei größerer Beschleunigungsspannung auch dickere Objekte untersucht werden, wodurch sich der prozentuale Anteil der unverändert gebliebenen Dampfphase an der Gesamtstreuung dementsprechend verringert. Nach

B. von BORRIES [40], S. 173) erhält man bei ein und derselben Substanz für verschieden schnelle Elektronen immer dann den gleichen prozentualen Anteil der Mehrfachstreuung an der Gesamtstreuung, wenn sich die Schichtdicken wie $1/\lambda^2$ verhalten (λ Elektronenwellenlänge). Beim Übergang von 75 kV zu 500 kV verringert sich die Elektronenwellenlänge um den Faktor 4. Die Objektschichten können dann also mindestens um eine Größenordnung dicker sein. Benutzt wurden bei diesen Versuchen Folien von einigen Tausend Angström Dicke. Damit ging der Anteil des strukturlosen "Gasobjektes" - nach obigem entsprach dies einer 400 Å-Schicht - auf etwa 10 % zurück. Diese verbesserten Versuchsbedingungen gewährleisteten, daß der Beugungseffekt an Wasser ebenso gut beobachtet werden konnte wie bei den anderen Flüssigkeiten, die im allgemeinen einen viel geringeren Dampfdruck hatten.

Die Möglichkeit, mit so hohen Spannungen zu arbeiten, bot sich an einem im hiesigen Institut vorhandenen 1 MeV Van de GRAAFF-Generator mit kombinierter Elektronenbeschleunigungsröhre. (Dieser Teil der Experimente wurde in Zusammenarbeit mit H. JAKSCHIK durchgeführt.) Die Elektronenbeugungsapparatur wurde zu diesem Zweck ohne den dabei überflüssigen Strahlerzeugungsteil vakuumdicht an die Beschleunigungsröhre angeschlossen, so daß deren Elektronenstrahl direkt in die Beugungskammer eintreten konnte. Es wurde bei diesen Aufnahmen das gleiche Filmmaterial benutzt, wie bei den 75 kV-Aufnahmen. Die dabei erhaltenen Aufnahmen übertrafen bezüglich der Deutlichkeit der Beugungsringe alle vorangegangenen Wasseraufnahmen. So war es auch zum ersten Mal möglich, die Radien der Wasserbeugungsringe genauer zu messen (siehe übernächste Seite). Aber es blieb bei der Feststellung, daß die Wasserbeugungsringe weniger intensiv sind als die zwischenmolekularen Interferenzen der meisten mehratomigen Flüssigkeiten, von denen schon berichtet wurde. In Abb. 27 (a - c) sind die Photometerkurven von je einer Wasser-, Anilin- und Rizinusölbeugungsaufnahme wiedergegeben. Letztere waren nur mit 75 kV-Elektronen gemacht worden, trotzdem sind ihre zwischenmol.B.R. viel deutlicher ausgeprägt als die der Wasseraufnahme. Im Fall des Rizinusöls tritt die zwischenmoleku-

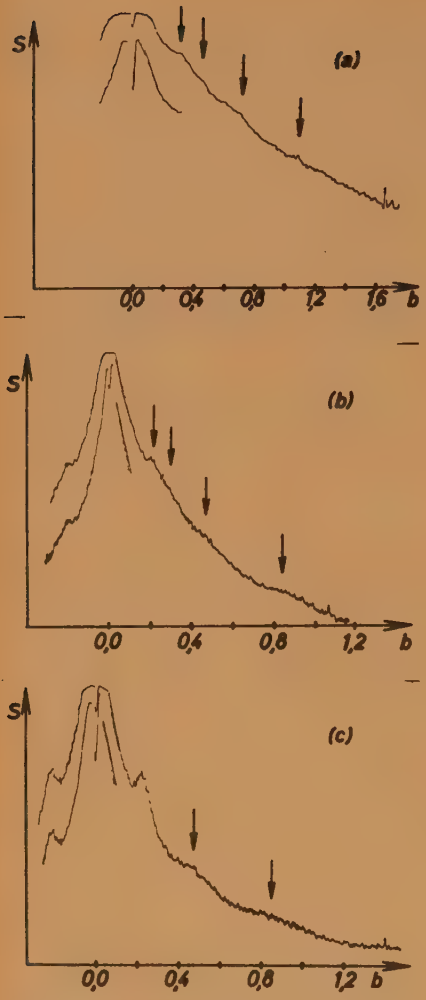


Abb. 27 Photometerkurven von Elektronenbeugungsaufnahmen
(a) einer Wasserfolie,
(b) einer Anilinfolie,
(c) einer Rizinusfolie.
Beschleunigungsspannung bei (a) 580 kV, bei (b) und (c) 75 kV. ($b = 2 \cdot \sin \vartheta/2 \,/\, \lambda$).

lare Interferenz sogar als echtes Maximum hervor (Abb. 27 (c) bei b = 0,2). Die Pfeile markieren bei dieser Kurve die Stellen, an denen man bei visueller Betrachtung des Beugungsbildes die innermolekularen Beugungsringe erkennt. Bei Anilin reicht die Intensität der zwischenmolekularen Interferenz (Abb. 27 (b), innerster Pfeil) zwar nicht für ein echtes Maximum aus, aber die davon herrührende Ausbuchtung im Schwärzungsverlauf ist immer noch deutlich schärfer als bei den Interferenzen der Wasseraufnahme (Pfeile in Abb. 27 (a)). Der zweite Pfeil in der Anilinaufnahme markiert die nach Tab.3, S. 33 bei dieser Substanz zusätzlich gefundene schwache zwischenmolekulare Interferenz, während die beiden äußeren Pfeile innermolekulare Interferenzen markieren. Bei Vergleich dieser drei Kurven kann noch einmal die visuelle Beobachtung bestätigt werden, daß die Beugungsringe von Wasser mehr Ähnlichkeit mit den innermolekularen Interferenzen mehratomiger Flüssigkeiten haben als mit den im allgemeinen schärfer

ausgebildeten zwischenmolekularen Interferenzen dieser Substanzen. Folgerungen aus diesem experimentellen Ergebnis werden auf S. 50 gezogen werden.

Der fragliche fünfte Beugungsring, der in manchen 75 kV-Aufnahmen vermutet worden war, konnte durch die mit hohen Spannungen gemachten Aufnahmen nicht bestätigt werden. Dies Ergebnis steht im Einklang mit Röntgenbeugungsmessungen von H.H. MEYER [8], der die gleiche Zahl von Ringen gefunden hat (siehe Tab. 7). Bei einer Arbeit von KATZOFF [11] ist in der dort angegebenen modifizierten Röntgenstreukurve (Eliminierung des Atomformfaktors) allerdings die Andeutung eines fünften Maximums zu erkennen. KATZOFF selbst geht darauf nicht ein, so daß nicht bekannt ist, ob dieses Maximum schon in den Beugungsaufnahmen zu erkennen war oder ob es erst nachträglich bei der Umrechnung in Erscheinung trat.

Die Ringradien r der besten Wasseraufnahmen wurden wieder unter Benutzung der BRAGGschen Gleichung $r \cdot d = \Lambda \cdot L$ in die zugehörigen Braggabstände d umgerechnet. Es ergab sich dabei innerhalb der Meßgenauigkeit von 2 % Übereinstimmung mit den entsprechenden Röntgenmeßwerten von MEYER (Tab. 7).

Meyer (Röntgenbeugung)	3,13	2,12	1,34	0,89
eigene Messung (Elektr.-Beug.)	3,11	2,09	1,34	0,88

Tab. 7 Vergleich der an Wasser gemessenen Braggabstände, einmal mit Röntgenstrahlen, zum anderen mit Elektronenstrahlen (Werte in Å).

In diesem Zusammenhang sei noch einmal auf die völlige Verschiedenheit der dabei benutzten Strahlungsarten und Wellenlängen hingewiesen. Während MEYER Röntgenstrahlen - also elektromagnetische Wellen - mit einer Wellenlänge von etwa 1 Å benutzte, wurden bei vorliegender Untersuchung Elektronenstrahlen - also Materiewellen - mit einer Wellenlänge von etwa 0,01 Å verwendet. Außerdem war die Objektbeschaffenheit völlig verschieden. MEYER machte seine Röntgenbeugungsaufnahmen an Wasserschichten von etwa 1 mm Dicke. Bei der eigenen Elektronenbeugungsuntersuchung wurden Wasserfolien von wenigen Tausend Angström Dicke

benutzt. Aus der guten Übereinstimmung beider Messungen ergibt sich deshalb, daß diese dünnen Wasserfolien die gleiche Struktur besitzen wie die kompakte Flüssigkeit, und daß die beim Elektronendurchgang auftretenden Stoßprozesse keine beobachtbaren Veränderungen der Flüssigkeitsstruktur bewirken.

4.2 Deutung der Wasserbeugungsringe

4.2.1 Die drei äußeren Beugungsringe

Ausgangspunkt für die Deutung der Wasserbeugungsringe ist der auf S. 48 dargelegte experimentelle Befund, wonach diese Beugungsringe bezüglich Schärfe und Intensität mehr Ähnlichkeit mit den innermolekularen Interferenzen mehratomiger Flüssigkeiten haben als mit deren zwischenmolekularen Interferenzen. Wie schon eingangs erwähnt, ergibt das H_2O-Molekül selbst keine innermolekularen Interferenzen. Es wurde deshalb geprüft, inwieweit Übermoleküle $(H_2O)_m$ - auch Assoziationskomplexe genannt - zu ihrer Deutung herangezogen werden können. Bezüglich der Form solcher Übermoleküle konnte auf eine Arbeit von A. EUCKEN [41] zurückgegriffen werden. Er hatte die anormale Temperaturabhängigkeit der Dichte des Wasser durch Annahme solcher Übermoleküle $(H_2O)_m$ mit m = 2, 4 und 8 quantitativ deuten können.

Das $(H_2O)_8$ war dabei von EUCKEN in der in Abb. 28 skizzierten Form angenommen worden. Diese Molekülanordnung tritt auch im Tridymitgitter des Eises auf und hat hier folgende Abmessun-

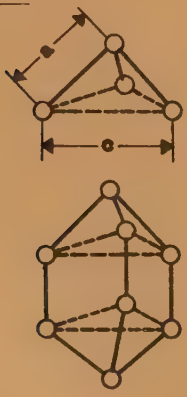


Abb. 28 Viererkomplex $(H_2O)_4$ und Achterkomplex $(H_2O)_8$ des Wassers nach EUCKEN [41]. Die Kreise bezeichnen dabei die Mittelpunkte der einzelnen H_2O-Moleküle, die längs der ausgezogen gezeichneten Linien über Wasserstoffbrükken miteinander verbunden sind.

gen: In Richtung der ausgezogen gezeichneten Linien sind die Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Der gegenseitige Abstand beträgt dabei 2,76 Å. In Richtung der unterbrochen gezeichneten Linien berühren sich die Moleküle nicht; hier beträgt der Abstand das 1,63-fache des ersteren, also 4,50 Å. Das $(H_2O)_8$ zerfällt bei Lösen der drei mittleren Bindungen in zwei $(H_2O)_4$ (Abb. 28). Den Zweierkomplex $(H_2O)_2$ hat man sich in der üblichen Hantelform vorzustellen mit einer Wasserstoffbrückenbindung längs der Verbindungslinie der beiden H_2O-Moleküle. In Tab. 8 ist noch für zwei verschiedene Temperaturen die prozentuale Verteilung der H_2O-Moleküle auf die verschiedenen Assoziationsformen angegeben.

°C	m = 1	2	4	8
0	4	31	28	38
20	6	39	30	25

Tab. 8 Prozentuale Verteilung der Wassermoleküle auf die verschiedenen Assoziationsformen des Wassers bei zwei verschiedenen Temperaturen (nach EUCKEN [41]).

Es wurden nun zunächst die Streukurven der verschiedenen Übermoleküle $(H_2O)_m$ (m = 2, 4, 8) nach der üblichen Streuformel für innermolekulare Interferenzen berechnet (Anhang, S. 64). Dabei wurde angenommen, daß die (H_2O)-Moleküle in diesen Komplexen in der oben beschriebenen Art zueinander liegen. (Die $(H_2O)_m$ stimmen dann also mit entsprechenden Bereichen des Eisgitters überein.) Lediglich die Molekülabstände wurden etwas vergrößert, um der Lockerung der Bindungsverhältnisse in der flüssigen Phase Rechnung zu tragen. Bei Fourieranalysen von Röntgenbeugungsaufnahmen [11] - [13] hatte sich übereinstimmend als kleinster Molekülabstand 2,9 Å ergeben. Dieser Wert, der um 0,14 Å über dem Abstand benachbarter Moleküle im Eisgitter liegt, wurde deshalb einheitlich bei allen Komplexen als Abstand benachbarter Moleküle benutzt. In Tab. 9, Zeile 1 - 3 sind die Beugungsmaxima angegeben, die sich für die einzelnen Übermoleküle aus diesen berechneten Streukurven ergeben. Anschließend wurden die Streukurven entsprechend den Prozentzahlen

von Tab. 8 für 20 °C zu einer resultierenden Streukurve zusammengesetzt. Diese stellt dann die innermolekularen Interferenzen des dementsprechenden Gemisches von Übermolekülen $(H_2O)_m$ dar. Die dabei auftretenden Maxima sind in Tab. 9, Zeile 4 angegeben. Außerdem sind die experimentell gemessenen Beugungs-

m = 2	-----	-----	0,425	0,770	1,12
m = 4	-----	-----	0,455	0,724	1,11
m = 8	0,248	-----	0,455	0,724	1,11
Resultierende	0,268	-----	0,449	0,730	1,11
Experiment	-----	0,321	0,475	0,746	1,13

Tab. 9 Lage der Maxima berechneter Streukurven, verglichen mit den gemessenen Werten. Angegeben sind die zugehörigen b-Werte in $Å^{-1}$ ($b = 2 \sin(\vartheta/2)/\lambda$). Die resultierende Streukurve gilt für ein Gemisch von Assoziationskomplexen der durch die 20 °C-Werte der Tab. 8 gegebenen Zusammensetzung.

ringe aufgeführt. Dabei sind die Mittelwerte aus den in Tab. 7 angegebenen Resultaten von MEYER und den eigenen Messungen genommen worden. (Die Braggabstände der Tab. 7 sind die Kehrwerte obiger b-Werte, wie sich durch Vergleich der entsprechenden Definitionsgleichungen sofort ergibt.)

Die Übereinstimmung zwischen den drei äußeren Wasserbeugungsringen und den entsprechenden Maxima der berechneten resultierenden Streukurve ist schon so gut, daß die Deutung dieser Beugungsringe als "innermolekulare" Interferenzen von Übermolekülen $(H_2O)_m$ berechtigt erschien. Die Abweichungen lagen allerdings zum Teil noch etwas außerhalb des Meßfehlers. Es war deshalb sinnvoll, nach der genaueren Gestalt dieser Übermoleküle zu fragen.

Die Zweierassoziation $(H_2O)_2$ ist bei Vorgabe des Molekülabstandes schon eindeutig festgelegt. Bei der Vierergruppe $(H_2O)_4$ kann dagegen noch die Spreizung s (das Verhältnis von c zu a (Abb. 28), das im Eisgitter den Wert 1,63 hat) verändert werden. Es wurden deshalb zunächst für diesen Komplex weitere Streukurven berechnet, indem andere Werte für diese Spreizung benutz

wurden. Als günstig erwies sich eine Verringerung dieser Größe; dabei wandern alle drei Maxima zu größeren b-Werten. So ergaben sich für s = 1,56 die in Tab. 10 aufgeführten Maxima. Das erste berechnete Maximum weicht dabei mit 2 % noch am stärksten von dem entsprechenden experimentellen Wert ab. Wollte man auch

m = 4, s = 1,63	-----	0,455	0,724	1,12
m = 4, s = 1,56	-----	0,465	0,739	1,14
Experimente	0,321	0,475	0,746	1,13

Tab. 10 Lage der Maxima berechneter Streukurven des Viererkomplexes bei zwei verschiedenen Spreizungen s. Angegeben sind die zugehörigen b-Werte in $Å^{-1}$.

an dieser Stelle noch bessere Übereinstimmung erreichen, so würde sich dabei das äußerste Maximum in zwei Maxima auflösen. Ähnliche Schwierigkeiten haben sich bei der Berechnung der Streukurve für den Achterkomplex wiederholt. Es scheint sich deshalb in diesem Fall um eine prinzipielle Abweichung zu handeln, die vermuten läßt, daß in diesem b-Bereich die Gültigkeitsgrenze für die hier berechneten Streukurven liegt. Für noch kleinere b-Werte wird die beobachtbare Streuung mehr und mehr durch "äußere" Interferenzen der Assoziationskomplexe untereinander bestimmt (S. 57 u. f.).

Berechnet man unter Benutzung der verbesserten Spreizung von 1,56 die Streuung eines nach Abb. 28 aus zwei solchen Viererkomplexen zusammengesetzten Achterkomplexes, so weichen die neuen Maxima zunächst noch stärker von den experimentellen Werten ab als zuvor (Tab. 11). Man kommt aber auch bei diesem Komplex zu guter Übereinstimmung, wenn man die beiden $(H_2O)_4$, aus denen das $(H_2O)_8$ gebildet ist, noch etwas gegeneinander verdreht (Abb. 29). Die beste Übereinstimmung mit den experimentel-

m = 8, s = 1,63	0,248	-----	0,455	0,724	1,11
m = 8, s = 1,56	0,255	-----	0,448	0,775	1,14
Experiment	-----	0,321	0,475	0,746	1,13

Tab. 11 Lage der Maxima berechneter Streukurven des Achterkomplexes bei zwei verschiedenen Spreizungen s der Einzelpyramiden. Angegeben sind die zugehörigen b-Werte in $Å^{-1}$.

len Werten ergibt sich dabei für eine Verdrehung um 30°. In Tab. 12 sind die dabei erhaltenen Werte aufgeführt. Berechnet man nun wieder unter Benutzung der Prozentzahlen von Tab. 8 für 20 °C die resultierende Streukurve, so ergeben sich für die neuen Maxima die in Tab. 13 angegebenen b-Werte. (Zum Vergleich sind noch einmal die ursprünglich berechneten Maxima mit angegeben, die sich nach Tab. 9, Zeile 4 für das gleiche Gemisch von Übermolekülen ergeben, wenn diese in der von der Eisstruktur her bekannten Form angenommen sind.)

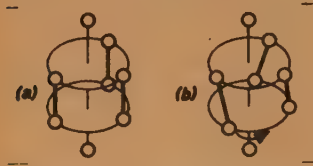


Abb. 29 (a) unverdrillter, (b) verdrillter Achterkomplex.

m=8, s=1,56, unverdrillt	0,255	-----	0,448	0,775	1,14
m=8, s=1,56, um 30° verdrillt	0,275	-----	0,466	0,735	1,14
Experiment	-----	0,321	0,475	0,746	1,13

Tab. 12 Lage der Maxima berechneter Streukurven des Achterkomplexes ohne und mit Verdrillung. Angegeben sind die zugehörigen b-Werte in $Å^{-1}$.

alte Form	0,268	-----	0,449	0,730	1,11
neue Form	-----	-----	0,464	0,740	1,14
Experiment	-----	0,321	0,475	0,746	1,13

Tab. 13 Lage der Maxima berechneter Streukurven für ein Gemisch von Assoziationskomplexen. Bei den Werten der ersten Zeile haben diese "Eisform", bei den Werten der zweiten Zeile sind die oben näher beschriebenen Veränderungen vorgenommen. Angegeben sind die zugehörigen b-Werte in $Å^{-1}$.

Im folgenden seien noch die in den verschiedenen Assoziationskomplexen $(H_2O)_m$ des Wassers auftretenden Valenzwinkel bestimmt. (Dies sind die Winkel zwischen den in Abb. 28 voll ausgezogen gezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen.) Die dazu nötigen elementaren Rechnungen werden hier übergangen und nur die Ender-

gebnisse - auf ganze Winkelgrade abgerundet - zusammengestellt. Es wird sich dabei ein einheitlicher Gesichtspunkt ergeben für die beobachteten Abweichungen der Vierer- und Achterkomplexe von den entsprechenden Bereichen des Eisgitters.

A. Bei dem Viererkomplex $(H_2O)_4$ haben die Valenzwinkel α des Moleküls an der Pyramidenspitze bei den verschiedenen Spreizungen s folgende Größe:
   Für s = 1,63 ergibt sich $\alpha = 110^\circ$
   für s = 1,56 $\alpha = 103^\circ$.

B. Bei dem Achterkomplex $(H_2O)_8$ ergibt sich zusätzlich für die Valenzwinkel β der sechs mittleren Moleküle
   a) ohne Verdrillung (siehe Abb. 29, S. 54)
   für s = 1,63 $\beta = 110^\circ$,
   für s = 1,56 $\beta = 116^\circ$,
   b) bei Verdrillung um 30°
   für s = 1,56 $\beta = 106^\circ$.

Bei der Verringerung der Spreizung der Viererkomplexe von 1,63 auf 1,56 verringern sich demnach die Valenzwinkel des Moleküls an der Pyramidenspitze von 110° auf 103°, und ebenso nehmen bei Verdrillung der Achterkomplexe die Valenzwinkel der mittleren Moleküle von 116° auf 106° ab.

Im Tridymitgitter des Eises treten einheitlich Valenzwinkel von 110° auf. (Das läßt sich auch aus obigen Werten erkennen, wenn man bedenkt, daß die Spreizung s im Eisgitter 1,63 beträgt.) Die gefundenen Abweichungen der Assoziationskomplexe des Wassers von den entsprechenden Bereichen des Eisgitters können demnach einheitlich als Übergang zu etwas kleineren Valenzwinkeln verstanden werden. Dabei stimmen diese neuen, etwas kleineren Valenzwinkel gut überein mit dem von MECKE aus spektroskopischen Daten berechneten (H-O-H)-Winkel des Wassermoleküls von 105° ([29], S. 539).

Aus den verbesserten Valenzwinkeln und dem Abstand benachbarter H_2O-Moleküle von 2,9 Å ergibt sich für den mittleren Abstand übernächster Moleküle 4,6 Å. Die aus Fourieranalysen gewonnenen Abstandsstatistiken [11], [12] weisen bei 4,5 Å ein Maximum auf. Es handelt sich deshalb bei diesem Wert um den Abstand übernächster Wassermoleküle innerhalb der Assoziationskomplexe.

4.2.2 Bestimmung von Abstandsschwankungen

Bei der Berechnung der in Kap. 4.2.1 behandelten "inneren" Interferenzen der EUCKENkomplexe ergibt sich für die drei dadurch gedeuteten Wasserbeugungsringe: Es wird im wesentlichen gebildet der Beugungsring bei dem

b-Wert

0,475 durch die 2. Ordnung der Interferenz zwischen übernächsten Molekülen (mittlerer Abstand 4,5 Å),

0,746 durch die 3. Ordnung dieser Interferenz und durch die 2. Ordnung der Interferenz zwischen benachbarten Molekülen (mittlerer Abstand 2,9 Å),

1,13 durch die 3. Ordnung dieser Interferenz (die ersten Ordnungen kompensieren sich weitgehend).

Diese Interferenzen sind demnach bis zur 3. Ordnung zu beobachten. Aus der Anzahl dieser Interferenzordnungen läßt sich nach HOSEMANN [36] auf die zugehörigen mittleren relativen Abstandsschwankungen[1]) schließen. Nach den von HOSEMANN dafür angegebenen Formeln erhält man einen Wert von 7 % bzw. 17 %, je nachdem, ob man diese Beugungsringe als "eigentliche Reflexe" oder als "Flüssigkeitsinterferenzen" auffaßt. (Zur genaueren Definition dieser Begriffe siehe [42].) Da in vorliegendem Fall keine eindeutige Entscheidung möglich war (HOSEMANNs Betrachtungen beziehen sich auf Strukturen mit einheitlicher Orientierung zum Primärstrahl, während es sich bei Wasser um ein "Pulverobjekt" handelt), wurde diese Größe noch einmal unter Benutzung einer von P. DEBYE [43] stammenden Streuformel für verwackelte Moleküle abgeschätzt (Anhang, S. 65). Dabei ergab sich ein Wert von 5 %, wobei als untere bzw. obere Grenze 4 % und 6 % gelten können. Die Formel von HOSEMANN, die den in derselben Größe liegenden 7 %-Wert ergeben hatte, lautet:

$$g = 0{,}2 / n \quad , \qquad (1)$$

wobei g die mittlere relative Abstandsschwankung und n die An-

[1]) Die mittlere relative Abstandsschwankung g zweier Teilchen ist folgendermaßen definiert: $g = \sqrt{\frac{\overline{(x - \bar{x})^2}}{\bar{x}^2}}$, wobei $\bar{x}$ der mittlere Abstand und $\overline{(x - \bar{x})^2}$ die mittlere quadratische Abweichung davon ist.

zahl der beobachtbaren Interferenzordnungen ist. Mit dieser Formel seien nun noch die Abstandsschwankungen der zuvor untersuchten organischen Flüssigkeiten abgeschätzt. In diesen Fällen war im allgemeinen nur eine zwischenmolekulare Interferenz aufgetreten. Waren es ausnahmsweise mehrere - wie im Falle des Anilins und α-Br-Naphthalins - so handelte es sich dabei stets um Interferenzen, die an verschiedenen Netzebenen entstanden waren. Bei diesen Flüssigkeiten war deshalb immer nur die 1. Interferenzordnung zu beobachten gewesen. Nach (1) ergibt sich daraus für die relativen Abstandsschwankungen ein Wert von etwa 20 %.

In echten Molekülen (z.B. Cl_2 oder CCl_4) betragen die Abstandsschwankungen 2 - 3 % [44], [45]. In den Übermolekülen $(H_2O)_m$ des Wassers ist demnach der Grad der bestehenden Ordnung fast ebenso groß wie in richtigen Molekülen und übertrifft das bei Flüssigkeiten im allgemeinen angetroffene Maß bei weitem. Allerdings ist diese ausgeprägte Ordnung - wie noch nachgewiesen werden wird - beschränkt auf die kleinen Bereiche der Assoziationskomplexe.

4.2.3 Der innerste Wasserbeugungsring

Zunächst sei erinnert an die bei mehratomigen Flüssigkeiten beobachteten Interferenzeffekte. Dort gab es zwei Arten von Beugungsringen: Die im Beugungsbild weiter außen liegenden Ringe entstammen der inneren Struktur der Moleküle (innermolekulare - kurz "innere" - Interferenzen), während der dem Zentralstrahl am nächsten gelegene Beugungsring durch zwischenmolekulare Ordnungszustände zustande kam (zwischenmolekulare oder auch "äußere" Interferenzen).

Wie sich aus dem übereinstimmenden Auftreten zugehöriger "innerer" Interferenzen ergibt, können beim Wasser die Assoziationskomplexe $(H_2O)_m$ den Molekülen mehratomiger Flüssigkeiten verglichen werden. In Fortführung dieses Vergleiches liegt es dann nahe, den innersten Wasserbeugungsring als "äußere" Interferenz zwischen diesen Assoziationskomplexen aufzufassen. Allerdings erscheint es von vornherein unwahrscheinlich, ihn in der gleichen Weise als parakristallinen Reflex deuten zu können, wie

dies bei den anderen Flüssigkeiten möglich war. Denn dort waren die Flüssigkeits-"Bausteine" durch die einzelnen Moleküle gegeben, hatten also einheitliche Größe und Gestalt. Dadurch ergab sich dann die Möglichkeit für ausgeprägte Vorzugslagen, wie etwa die Parallelorientierung stäbchenförmiger Moleküle. Traten Assoziationen auf, so waren dies Kettenassoziationen, die das Entstehen solcher Ordnungszustände weiter förderten. Die Assoziationskomplexe des Wassers hingegen sind bezüglich Größe und Gestalt recht unterschiedlich. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich zwischen ihnen besondere Ordnungszustände ausbilden können, ist dementsprechend gering. Diese Vorstellung wird gestützt durch den experimentellen Befund, wonach diese "äußere" Interferenz beim Wasser schwächer ausfällt als bei den meisten anderen mehratomigen Flüssigkeiten (siehe S. 48).

Sinnvoller erscheint es, diese Interferenz analog den von HOSEMANN und JOERCHEL [46] an polydispersen Haufwerken nachgewiesenen Interferenzen als Packungseffekt aufzufassen. (Je dichter ein System gepackt ist, desto geringer werden die Spielräume der einzelnen Teilchenabstände, desto stärker treten "äußere" Interferenzen in Erscheinung.) Wie bei den inneren Interferenzen von Molekülen ergibt sich auch bei dieser Art von Interferenzen die Streuintensität aus einer Reihe von (sin x)/x-Funktionen. Dementsprechend liegt es nahe, nicht den Braggabstand selbst, sondern den um 20 % größeren Wert als zugehörigen mittleren Teilchenabstand zu werten (siehe S. 23). Aus dem gemessenen Braggabstand von 3,1 Å (Tab. 7) ergibt sich so ein Abstandswert von 3,7 Å. Von gleicher Größe ist der mittlere Durchmesser des H_2O-Moleküls. (Für den gaskinetischen Durchmesser ergibt sich je nach Meßmethode 4,5 Å bzw. 3,9 Å [47]; aus einer Abschätzung auf Grund der einzelnen Atomdurchmesser ergibt sich etwa 3,5 Å.) Der 3,7 Å-Abstand deutet deshalb darauf hin, daß hier der mittlere Teilchenabstand durch den Durchmesser des H_2O-Moleküls bestimmt wird, woraus gefolgert werden kann, daß diese Interferenz zwischen einzelnen benachbarten Wassermolekülen zustande kommt. Diese Vermutung wird bestätigt durch das Ergebnis einer Auswertung nach dem Ästeverfahren von HOSEMANN [48]. (Dabei muß der Intensitätsverlauf in

der Umgebung des Beugungsringes bekannt sein. Da die eigenen Messungen nur dessen Lage ergaben, wurde zu dieser Auswertung die Röntgenstreukurve von KATZOFF [11] herangezogen.) Der Wert dieses Verfahrens liegt darin, daß man damit voraussetzungslos den mittleren effektiven Durchmesser d_{eff} der an der Interferenz beteiligten Partikel bestimmen kann. (Dieser effektive Durchmesser ist definiert durch den Durchmesser derjenigen homogen geladenen Kugel, die in dem bei der Auswertung in Frage kommenden Winkelbereich den gleichen Streuintensitätsverlauf wie das Real-Teilchen aufweist.) Die Auswertung ergab: $d_{eff} = 1{,}84$ Å $\pm$ 5 %. Der effektive Durchmesser des Wassermoleküls kann aus seinem Molekülformfaktor durch Bestimmen der Guinierschen Näherung [46] ermittelt werden. Dabei ergab sich: $d_{eff} = 1{,}74$ Å $\pm$ 5 %. Da somit auch diese effektiven Durchmesser innerhalb der Auswertegenauigkeit übereinstimmen, ist gezeigt, daß der innerste Wasserbeugungsring durch Interferenzen zwischen e i n z e l n e n Wassermolekülen - nicht zwischen ganzen Assoziationskomplexen - zustande kommt. Da bei Zimmertemperatur der größte Teil der Wassermoleküle (nach Tab. 8 94 %) Assoziationskomplexen angehören, ergibt sich daraus folgende Vorstellung für die Wasserstruktur:

Die verschiedenen Assoziationskomplexe sind möglichst dicht gepackt. So berühren sie sich gegenseitig längs der Wirkungssphären ihrer einzelnen Moleküle (Abb. 30). Dabei kommt es im wesentlichen immer nur zwischen sich direkt gegenüberstehenden Molekülen zur Ausbildung definierter Abstände, welche durch den Moleküldurchmesser bestimmt werden. Dadurch entsteht die beobachtete "äußere" Interferenz. Da davon nur die 1. Ordnung auftritt, ergibt sich für die zugehörigen relativen Abstandsschwankungen ein Wert von etwa 20 %. Die ausgeprägte Ordnung der Wassermoleküle ist demnach beschränkt auf die kleinen Bereiche der Assoziationskomplexe (dort betragen

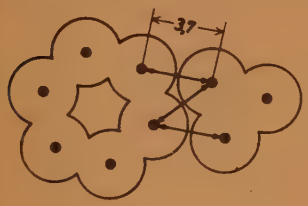


Abb. 30 Ausbildung definierter Abstände zwischen einzelnen Wassermolekülen, die verschiedenen Assoziationskomplexen angehören, bei deren dichter Packung.

nach S. 56 die Abstandsschwankungen nur 5 %). Die Abstandsstatistik P(r) der Wasserstruktur sieht deshalb etwa folgendermaßen aus (Abb. 31): Auf Grund der gut definierten Molekülabstände innerhalb der Assoziationskomplexe entstehen bei 2,9 Å und 4,5 Å ausgeprägte Maxima (2,9 Å: Abstand benachbarter; 4,5 Å: Abstand übernächster Moleküle). Dazwischen gibt es bei 3,7 Å ein drittes, weniger gut ausgebildetes Maximum, das von Abständen herrührt, die bei dichter Packung der Assoziationskomplexe zwischen gegenüberliegenden Molekülen benachbarter Komplexe bestehen. Die durch Fourieranalysen der Röntgenstreustrahlung gewonnenen Abstandsstatistiken stimmen damit prinzipiell überein. So ergab sowohl die Fourieranalyse von KATZOFF [11] als auch die von MORGAN und WARREN [12] zwei ausgeprägte Maxima bei 2,9 Å und 4,5 Å. Außerdem ist in beiden Fällen zwischen diesen Maxima noch die Andeutung eines dritten zu erkennen - bei KATZOFF für 3,9 Å, bei MORGAN und WARREN für 3,6 Å.

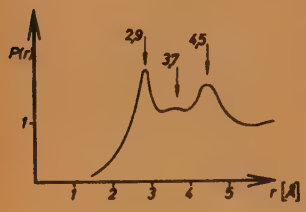


Abb. 31 Abstandsstatistik der Wasserstruktur (schematisch).

4.3 Ergebnis der Elektronenbeugungsuntersuchung von Wasser

Zum Schluß seien noch einmal die Ansichten von BERNAL und FOWLER einerseits und EUCKEN andererseits über die Wasserstruktur charakterisiert und mit den Befunden der eigenen Untersuchung verglichen. Nach J.D. BERNAL und R.H. FOWLER [39] besteht das Wasser aus Molekülschwärmen unbestimmter Größe, aber deutlicher - wenn auch verwackelter - Kristallstruktur, die in Form eines Tridymit- bzw. Quarzgitters angenommen wird. A. EUCKEN [41] hingegen sieht Molekülassoziationen $(H_2O)_m$ mit m = 2; 4 und 8 für die Sonderstellung des Wasser als ausschlaggebend an.

Bei vorliegender Elektronenbeugungsuntersuchung ergaben sich einerseits Gründe, die quasikristallinen Molekülschwärme u n b e s t i m m t e r Größe nach BERNAL und FOWLER durch EUCKENs Assoziationskomplexe zu ersetzen. Andererseits konnte in diesen k l e i n s t e n B e r e i c h e n eine ganz beträchtliche

Ordnung nachgewiesen werden, die weit über das für Flüssigkeiten übliche Maß hinausgeht und näherungsweise mit Teilbereichen des Tridymitgitters des Eises übereinstimmt.

Man kann sich deshalb die quasikristallinen Molekülschwärme nach BERNAL und FOWLER in Form der EUCKENschen Assoziationskomplexe vorstellen. Damit ist eine Synthese beider Vorstellungen erreicht.

Anhang

4.4 Berechnung der Streuintensität der Übermoleküle $(H_2O)_m$ und Bestimmung der dabei auftretenden mittleren Abstandsschwankungen

Nach P. DEBYE ([20], S. 77 u.f.) wird der Intensitätsverlauf der innermolekularen Interferenzen eines starren Moleküls beschrieben durch eine Doppelsumme

$$I(\vartheta) = \sum_{i,k}^{1\ldots N} f_i \cdot f_k \cdot \frac{\sin x_{ik}}{x_{ik}} , \qquad (1)$$

wobei die einzelnen Größen folgende Bedeutung haben:

f_i, f_k Atomformamplitude des i-ten bzw. k-ten Atoms,

$x_{ik} = (4\pi r_{ik} \sin\vartheta/2)/\lambda$ mit r_{ik} als Abstand des k-ten vom i-ten Atom und ϑ als Streuwinkel,

N Gesamtzahl der Atome im Molekül.

Unterliegen die verschiedenen Atomabstände statistischen Schwankungen, so werden dadurch die höheren Interferenzordnungen zusätzlich geschwächt. Bei Annahme GAUSSscher Abstandsstatistiken ergibt sich dann nach P. DEBYE [43] für jede der obigen innermolekularen Interferenzen ein zusätzlicher Dämpfungsfaktor $e^{-\frac{g_{ik}^2}{2} \cdot x_{ik}^2}$, wobei g_{ik} die mittlere relative Abstandsschwankung von r_{ik} ist (siehe [1]), nächste Seite):

$$I(\vartheta) = \sum_{i,k}^{1\ldots N} f_i \cdot f_k \cdot e^{-\frac{g_{ik}^2}{2} \cdot x_{ik}^2} \cdot \frac{\sin x_{ik}}{x_{ik}} \qquad (2)$$

mit $x_{ik} = (4\pi \overline{r_{ik}} \sin\vartheta/2)/\lambda$, wobei $\overline{r_{ik}}$ der Mittelwert von r_{ik} ist, (2a)

$$g_{ik} = \frac{\Delta r_{ik}}{\overline{r_{ik}}}, \text{ wobei } \Delta r_{ik} = \sqrt{(r_{ik} - \overline{r_{ik}})^2} . \qquad (2b)$$

Bei Anwendung dieser Formel auf die Übermoleküle $(H_2O)_m$ des Wassers kann die Streuung der H-Atome vernachlässigt werden und

nur das Atomgerüst der O-Atome betrachtet werden. Die Doppelsumme erstreckt sich dann über die verschiedenen O-Atome, so daß in diesem Fall N mit m übereinstimmt. Außerdem sind dann alle f_i gleich, indem nur die Atomformamplitude f_o des O-Atoms auftritt. Gleichung (2) vereinfacht sich damit zu

$$I(\vartheta) = f_o^2 \left[\sum_{i,k}^{1\ldots m} e^{-\frac{g_{ik}^2}{2} \cdot x_{ik}^2} \frac{\sin x_{ik}}{x_{ik}} \right] \qquad (3)$$

Berücksichtigt man weiter, daß für i = k $\overline{r_{ik}} = 0$ wird, daß also $x_{ii} \equiv 0$ gilt, so kann (3) geschrieben werden:

$$I(\vartheta) = f_o^2 \left[m + \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}}^{1\ldots m} e^{-\frac{g_{ik}^2}{2} \cdot x_{ik}^2} \frac{\sin x_{ik}}{x_{ik}} \right]. \qquad (4)$$

Über die in den g_{ik} nach (2b) enthaltenen mittleren Abstandsschwankungen Δr_{ik} seien folgende Annahmen gemacht:

1.) Die mittleren Abstandsschwankungen benachbarter H_2O-Moleküle haben einheitliche Größe Δr.

2.) Die mittleren Abstandsschwankungen nicht-benachbarter Moleküle sind um den Faktor $\sqrt{v_{ik}}$ größer, wobei $v_{ik} = z + 1$ gilt mit z als der Anzahl von Zwischenatomen, welche auf der kürzesten Verbindungslinie des i-ten mit dem k-ten Atom liegen.

(Mit Hilfe der Theorie des idealen Parakristalls von R. HOSEMANN [49] läßt sich zeigen, daß 2.) aus 1.) folgt, wenn die gegenseitigen Verwacklungen flüssigkeitsstatistischer Natur sind und wenn keine Korrelationen zwischen den einzelnen Abstandsvektoren auftreten.)

Mit diesen Annahmen über die Abstandsschwankungen und bei Benutzung der Variablen $b = 2 \sin(\vartheta/2)/\lambda$ (so daß nach (2a) $x_{ik} = 2\pi \cdot \overline{r_{ik}} \cdot b$ gilt), nimmt (4) schließlich die Form an:

---

[1]) Formel (2) stellt zunächst nur eine Näherung dar, deren Genauigkeit mit zunehmenden Abstandsschwankungen Δr_{ik} abnimmt. DEBYE hatte dabei für die schon über den Raumwinkel gemittelten Abstandsstatistiken $P_{ik}(r)$ eindimensionale GAUSSverteilungen angenommen. Geht man stattdessen für die ungemittelten Statistiken von dreidimensionalen GAUSSverteilungen $H(\vec{r}_{ik} - \overline{\vec{r}_{ik}})$ aus, die isotrop sind in bezug auf den mittleren Abstandsvektor $\overline{\vec{r}_{ik}}$, so ergibt sich (2) exakt.

$$I(b) = f_o^2 \left[m + \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}}^{1 \ldots m} e^{-2\pi^2 v_{ik} (\Delta r)^2 \cdot b^2} \frac{\sin 2\pi \overline{r_{ik}} \cdot b}{2\pi \overline{r_{ik}} \cdot b} \right] . \quad (5)$$

Für $\Delta r = 0$ geht (5) in die zugehörige Streuformel für starre Moleküle über:

$$I(b) = f_o^2 \left[m + \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}}^{1 \ldots m} \frac{\sin 2\pi r_{ik} \cdot b}{2\pi r_{ik} \cdot b} \right] . \quad (6)$$

Zunächst wurden nun die Streukurven der verschiedenen $(H_2O)_m$ nach (6) berechnet, d.h. unter Vernachlässigung bestehender Verwacklungen. Außerdem wurden immer nur die Klammerausdrücke - also die durch f_o^2 dividierte Streuintensität - berechnet. Erfahrungsgemäß reicht dies zur Bestimmung der Beugungsmaxima aus, da f_o^2 eine langsam-veränderliche Funktion ist, die keine Maxima besitzt. Für die endgültigen Formen der verschiedenen $(H_2O)_m$ gelten dabei folgende r_{ik}-Werte, angegeben in Vielfachen von $a = 2{,}9$ Å:

m=2 2 x 1,00
m=4 6 x 1,00 6 x 1,56
m=8 18 x 1,00 6 x 1,55 12 x 1,56 12 x 1,60 2 x 1,76 6 x 1,91

Die Maxima dieser Streukurven sind in Tab. 9, 10 und 12, S. 52 bis 54 angegeben, und zwar für m=2 in Tab. 9, erste Zeile; für m=4 in Tab. 10, zweite Zeile und für m=8 in Tab. 12, zweite Zeile.

Zur Bestimmung der für ein vorliegendes Gemisch von Übermolekülen $(H_2O)_m$ zu erwartenden Streuung mußten dann diese Kurven noch mit dem jeweiligen $p_m/100 \cdot m$-Wert multipliziert und anschließend addiert werden. (Dabei sind die p_m die Prozentzahlen von Tab. 8. Die resultierende Streukurve ist dann so "normiert", daß sie für große b-Werte gegen 1 geht.) In Abb. 32 (a) ist die resultierende Kurve angegeben, die sich für ein durch die 20 °C-Werte von Tab. 8 gegebenes Gemisch von Übermolekülen $(H_2O)_m$ ergibt. Die eingezeichneten Pfeile markieren dabei die in

Tab. 13, zweite Zeile angegebenen Maxima.

Der Einfluß von Abstandsschwankungen auf die Streuung ist bei Vergleich der Kurven 32 (a) und (b) zu erkennen. Kurve (b) ergibt sich bei unveränderter Form und Zusammensetzung der verschiedenen $(H_2O)_m$, aber unter Berücksichtigung von Abstandsschwankungen. Während Kurve (a) nach Formel (6) berechnet ist, ist Kurve (b) nach Formel (5) mit einem Δr von 0,17 Å berechnet. (Dies entspricht bei einem mittleren Abstand von 2,9 Å einer relativen Abstandsschwankung von 6 %.) Es ist deutlich zu erkennen, wie auf Grund der Abstandsschwankungen die Höhe der Beugungsmaxima immer stärker abnimmt, je größer der zugehörige Streuwinkel ist. Die Lage der Maxima wird durch die Verwacklungen praktisch nicht beeinflußt.

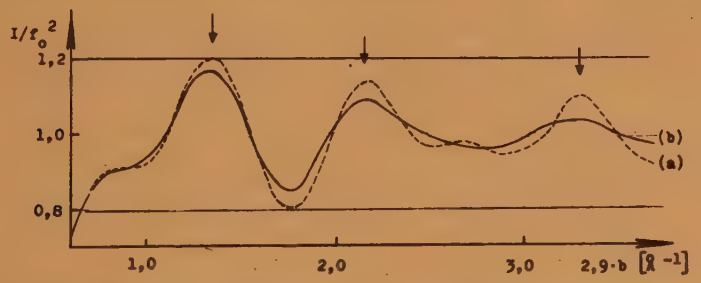


Abb. 32 Berechnete Streukurven eines Gemisches von Übermolekülen $(H_2O)_m$ in der durch die 20 °C-Werte von Tab. 8 gegebenen Zusammensetzung. (a) ist nach Formel (6), S. 64 für ein starres Atomgerüst berechnet, (b) nach Formel (5) bei einer statistischen Abstandsschwankung benachbarter H_2O-Moleküle Δr von 0,17 Å (dies entspricht einer relativen Abstandsschwankung von 6 %).

Die Größe der in den Übermolekülen des Wassers auftretenden Verwacklungen wurde nun abgeschätzt, indem Streukurven entsprechend Abb. 30 (b) für verschiedene Δr-Werte berechnet wurden und die Stärke des dabei auftretenden Abklingens der Maxima mit derselben Erscheinung in einer von KATZOFF [11] gemessenen Röntgenstreukurve verglichen wurde. In Abb. 33 ist diese experimentelle Streukurve wiedergegeben. KATZOFFs Messung war bei 3 °C durchgeführt worden. Dementsprechend wurde dann auch bei den berechneten Kurven eine Zusammensetzung der Übermoleküle entspre-

chend den 0 °C-Werten von Tab. 8 angenommen. (Interpolation auf 3 °C erübrigte sich, da die dabei auftretenden Veränderungen nur unwesentlich waren.) Abb. 34 zeigt die für $\Delta r = 0{,}15$ Å

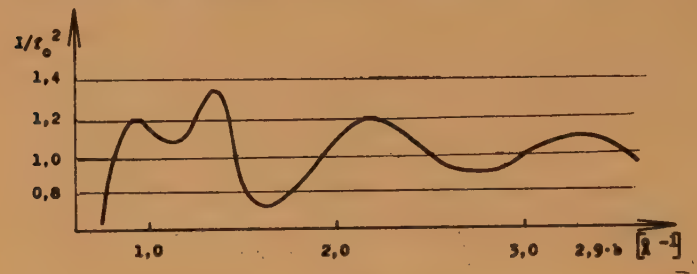


Abb. 33 Experimentelle Röntgenstreukurve von KATZOFF [11], gemessen an Wasser von 3 °C.

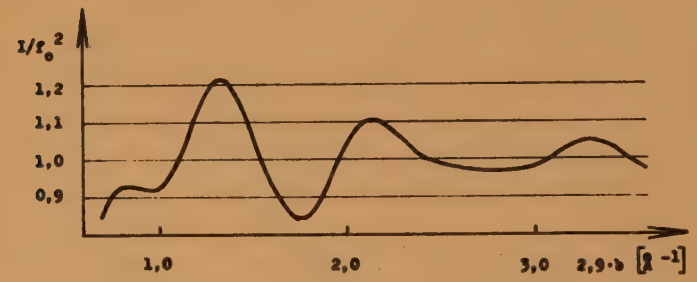


Abb. 34 Berechnete Streukurve für ein Gemisch von Übermolekülen $(H_2O)_m$ in der von EUCKEN für 0 °C angegebenen Zusammensetzung. Die mittlere Abstandsschwankung benachbarter H_2O-Moleküle ist dabei zu 0,15 Å angenommen (dies entspricht einer relativen Abstandsschwankung von 5 %). Etwa von $2{,}9 \cdot b = 1{,}2$ abwärts verliert die berechnete Kurve ihre Gültigkeit (siehe S. 53).

berechnete Streukurve. Für diese Schwankung stimmt die Abnahme in der Höhe der drei äußeren Maxima recht gut mit den experimentellen Werten (Abb. 33) überein. (Die Absolutwerte sind allerdings in der experimentellen Kurve etwa doppelt so groß.) Dieses $\Delta r = 0{,}15$ Å entspricht bei einem mittleren Abstand benachbarter H_2O-Moleküle von 2,9 Å einer mittleren relativen Abstandsschwankung von 5 %.

5.1 Schlußbemerkung über experimentelle Erfahrungen bei der Anwendung der Elektronenbeugungsmethode auf die Untersuchung von Flüssigkeiten

Bei Benutzung der Elektronenbeugung zur Untersuchung der Ordnungszustände im Inneren von Flüssigkeiten ist man auf das Durchstrahlungsverfahren angewiesen. Auf Grund der starken Streuung der Elektronen muß dabei das Untersuchungsobjekt als dünne Folie vorliegen mit einer Dicke, die 1000 Å nicht wesentlich überschreiten darf. Bei vorliegender Untersuchung hat sich gezeigt, daß man an derartigen Flüssigkeitsobjekten die gleichen Beugungseffekte beobachtet wie im Fall von Röntgenbeugungsuntersuchungen an weit dickeren Objekten (Tab. 7, S. 49).

Trotz der um fast 2 Zehnerpotenzen kleineren Wellenlänge der Elektronen sind dabei keine zusätzlichen experimentellen Informationen über die zwischenmolekulare Ordnung möglich. Dies kommt daher, daß in den weiter außen liegenden Bildbereichen mit größeren b-Werten ($b = 2 \sin(\vartheta/2)/\lambda$), die durch die kleinere Wellenlänge zusätzlich erfaßt werden können, die Streuintensität nur noch durch innermolekulare Interferenzen bestimmt wird (S. 24).

Wichtig ist dagegen bei Flüssigkeitsuntersuchungen der Kleinwinkelbereich, da hier Informationen über möglicherweise bestehende größere Periodizitäten zu finden sind. (Nach der BRAGGschen Gleichung $b \cdot d = n$ ist der b-Wert einer Interferenz um so kleiner, je größer der zugehörige Abstandswert d ist.) Im Falle der Elektronenbeugung wird nun aber bei kleinen b-Werten das Intensitätsverhältnis der den Beugungseffekt hervorbringenden kohärenten zur inkohärenten Streuung immer geringer [50]. Deshalb sind bei Benutzung von Elektronenstrahlen die maximal beobachtbaren Braggabstände verhältnismäßig klein. Für die Flüssigkeitsinterferenzen ergab sich ein Maximalwert von nur etwa 10 Å.

Ein Vorteil von Elektronenbeugungsaufnahmen gegenüber Röntgenbeugungsaufnahmen ist ihre kurze Belichtungszeit. Bei der praktischen Durchführung der Untersuchung hat sich jedoch gezeigt, daß dieser Vorteil weitgehend zunichte gemacht wird durch die viel größeren experimentellen Schwierigkeiten des Aufnahme-

verfahrens. So kann es unter Umständen Wochen dauern, bis von einer Flüssigkeit einige brauchbare Elektronenbeugungsaufnahmen gelungen sind. Überhaupt hat die starke Streuung der Elektronen, die die kurzen Belichtungszeiten ermöglicht, mehr geschadet als genützt. Denn es war im allgemeinen nicht möglich, Flüssigkeitsfolien so geringer Dicke herzustellen, daß im wesentlichen nur Einfachstreuung der Elektronen auftrat. Vielmehr mußte auch bei guten Aufnahmen stets mit einem beträchtlichen Anteil von Mehrfachstreuung gerechnet werden. Nach S. 20 bedingt dies eine unkontrollierbare Schwächung des eigentlichen Beugungseffektes.

Außerdem zeigte sich, daß eine Untersuchung von Flüssigkeitsgemischen mit Hilfe der Elektronenbeugung nicht möglich ist. Denn durch verschieden starkes Verdunsten der einzelnen Mischungskomponenten ist das während einer Aufnahme bestehende Mischungsverhältnis nicht genügend genau definiert.

Als echter Vorteil der Elektronenstrahlen gegenüber Röntgenstrahlen hat sich bei vorliegender Untersuchung ihre Brauchbarkeit für Gasbeugungsaufnahmen erwiesen. Denn dadurch war es in einfacher Weise möglich, die innermolekularen und die zwischenmolekularen Interferenzen zu unterscheiden (S. 22 u.f.). Bei Röntgenstrahlen besteht diese Möglichkeit prinzipiell zwar auch, ist hier aber mit sehr großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden, so daß derartige Röntgenbeugungsaufnahmen im allgemeinen unterbleiben müssen.

Abschließend kann deshalb gesagt werden, daß für die eigentlichen Flüssigkeitsaufnahmen die Benutzung von Röntgenstrahlen vorteilhafter ist als das Arbeiten mit Elektronenstrahlen. Dagegen kann die Elektronenbeugung bei derartigen Strukturuntersuchungen als nützliches Hilfsmittel eingesetzt werden, indem durch zusätzliche Elektronenbeugungsaufnahmen an freien Molekülen die Bestimmung der innermolekularen Interferenzen möglich wird.

5.2 Zusammenfassung

Ein von L.R. MAXWELL [7] stammendes Durchstrahlungsverfahren für die Elektronenbeugung an Flüssigkeiten wurde weiterentwickelt: Bei MAXWELL mußte der Dampfdruck der zu untersuchenden Flüssigkeit kleiner als 10^{-3} Torr sein; jetzt kann er bis zu 30 Torr betragen. Dadurch wurde es möglich, von geeigneten Substanzen sowohl Flüssigkeits- als auch Gasbeugungsaufnahmen zu erhalten. Durch Vergleich solcher Aufnahmen konnten die in den Flüssigkeitsaufnahmen auftretenden Beugungsringe ihrer Herkunft nach als "innere" und "äußere" Interferenzen identifiziert werden. Dabei werden nur die "äußeren" Interferenzen von der im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Flüssigkeitsordnung erzeugt, während die "inneren" Interferenzen durch die innere Struktur der einzelnen Moleküle zustande kommen.

Untersucht wurden
a) einige Glyzerinderivate,
b) einige aromatische Flüssigkeiten,
c) das Wasser.

Die dabei gewonnenen Strukturvorstellungen ergaben sich bei a) und b) weitgehend aus vergleichenden Betrachtungen der gemessenen Braggabstände (parakristalline Strukturen), bei c) unter Benutzung der DEBYEschen Streuformeln für Gasinterferenzen [20] und der Streutheorie polydisperser Haufwerke von HOSEMANN und JOERCHEL [46].

So konnte die Form der bei Glyzerin und Glykol auftretenden Kettenassoziation der Einzelmoleküle bestimmt werden: Im Gegensatz zu den primären Alkoholen liegen hier die stäbchenförmigen Einzelmoleküle mit ihren Längsachsen in Richtung der Achse der Assoziationskette und nicht senkrecht dazu.

Weiter konnte am Beispiel einiger Glyzerinderivate gezeigt werden, daß zwischen größeren Molekülen in der flüssigen Phase nur dann ausgeprägte Ordnungszustände zu erwarten sind, wenn durch glatte Molekülform die Möglichkeit zu gegenseitiger Anlagerung gegeben ist. Anderenfalls beschränkt sich die Flüssigkeitsordnung auf die gegenseitige Ausrichtung von Teilbereichen der einzelnen Moleküle.

Bei Benzol und Anilin mit ihren scheibenförmigen Molekülen konnte eine Flüssigkeitsordnung nachgewiesen werden, die ausnahmsweise nicht in bevorzugter Parallelorientierung dieser

Molekül-"Scheiben" besteht, sondern in deren T-förmiger Anordnung. Bei den Anilinderivaten Dimethyl- und Diäthylanilin dagegen tritt wieder die übliche Parallelorientierung auf. Dieser Fall liegt auch vor beim Doppelring des α-Br-Naphthalins. Mit Hilfe einer von HOSEMANN [36] für parakristalline Interferenzen abgeleiteten Formel wurden die dabei auftretenden relativen Abstandsschwankungen bestimmt. Sie liegen im Falle der eben besprochenen organischen Flüssigkeiten einheitlich bei etwa 20 %.

Bei Wasser wurde die außergewöhnlich große Zahl von vier zwischenmolekularen Beugungsringen gefunden. Die zugehörigen Braggabstände stehen in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Röntgenwerten von MEYER [8]. Im Verhältnis zu anderen Flüssigkeiten sind diese Interferenzen aber nur schwach ausgebildet. Zur Nachprüfung dieses Befundes wurden Elektronenbeugungsaufnahmen mit sehr schnellen Elektronen gemacht, die an einem im hiesigen Institut vorhandenen 1 MeV-Van-De GRAAFF-Generator mit kombinierter Elektronenbeschleunigungsröhre erzeugt wurden. Diese Aufnahmen führten zu dem gleichen Ergebnis. Auf Grund dieses Befundes konnten die drei äußeren Wasserbeugungsringe als "innere" Interferenzen von Assoziationskomplexen $(H_2O)_m$ des Wassers gedeutet werden. Dabei ergaben sich für diese $(H_2O)_m$ im wesentlichen die von EUCKEN [41] angenommenen Formen, die mit Teilbereichen des Kristallgitters des Eises übereinstimmen. Die in diesen Assoziationskomplexen auftretenden Abstandsschwankungen wurden bestimmt. Sie liegen bei 5 % und sind damit wesentlich kleiner als bei den anderen untersuchten Flüssigkeiten. Weiter konnte gezeigt werden, daß diese ausgeprägte Ordnung des Wassers beschränkt ist auf die kleinen Bereiche seiner Assoziationskomplexe. BERNAL und FOWLERs [39] Auffassung von der quasikristallinen Struktur des Wassers innerhalb von Molekülschwärmen unbestimmter Größe kann deshalb in der Weise präzisiert werden, daß man sich diese Molekülschwärme in Form der EUCKENschen Assoziationskomplexe vorzustellen hat.

Literaturverzeichnis

[1] P. DEBYE und P. SCHERRER — Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht
Nachr. d. Gött. Ges. 1916, S. 16

[2] W.H. KEESOM — De diffractie van Röntgenstralen in vloeistoffen
Physica 2 (1922) 118

[3] G.W. STEWART — X-Ray Diffraction in Liquid Normal Paraffins
Phys. Rev. 31 (1928) 174

[4] G.W. STEWART and M. MORROW — X-Ray Diffraction in Liquids: Primary Normal Alcohols
Phys. Rev. 30 (1927) 232

[5] J.R. KATZ — Die Röntgeninterferenzen von Flüssigkeiten als Ausdruck von Form und Gruppierung der Moleküle in der flüssigen Phase
Z. angew. Chem. 41 (1928) 329

[6] L.R. MAXWELL — Electron Diffraction by Liquids
Phys. Rev. 44 (1933) 73

[7] C.W. LUFEY, F.S. PALUBINSKAS and L.R. MAXWELL — Electron Diffraction by Transmission through Thin Liquid Films
J. Chem. Phys. 19 (1951) 217

[8] H.H. MEYER — Über den Einfluß der Temperatur und gelöster Elektrolyte auf das monochromatische DEBYE-SCHERRER-Diagramm des Wassers
Ann. Phys. 5 (1930) 701

[9] E. AMALDI — Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Wasser
Phys. Z. 32 (1931) 914

[10] G.W. STEWART — X-Ray Diffraction in Water
Phys. Rev. 37 (1931) 9

[11] S. KATZOFF — X-Ray Studies of the Molecular Arrangement in Liquids
J. Chem. Phys. 2 (1934), 841

[12] J. MORGAN and B.E. WARREN — X-Ray Analysis of the Structure of Water
J. Chem. Phys. 6 (1938) 666

[13] G.W. BRADY and W.J. ROMANOW — Structure of Water
J. Chem. Phys. 32 (1960) 306

[14] G.W. STEWART — Molecular Structure as interpreted by X-Ray Diffraction Measurements in Liquids
Chem. Rev. 6 (1929) 483

[15] J.R. KATZ — Einfluß von Form und Polarität der Moleküle auf das Röntgenspektrum von Flüssigkeiten
1. Teil Bei welchen Substanzen stimmt die Beziehung von Keesom?
Z. Phys. 45 (1927) 97

[16] N.K. ADAM — Neuere Untersuchungen über monomolekulare Oberflächenfilme
Kolloid-Z. 61 (1932) 168

[17] H.A. STUART — Über die molekulare Struktur von Flüssigkeiten
Kolloid-Z. 96 (1941) 149

[18] F. ZERNIKE und J.A. PRINS — Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekülanordnung
Z. Phys. 41 (1927) 184

[19] R. SCHRÖDER — Herstellung und Untersuchung von elektronendurchlässigen Vakuumfenstern
Diplomarbeit am I. Phys. Inst. der Freien Universität Berlin

[20] M. v. LAUE — Materiewellen und ihre Interferenzen
2. Aufl.

[21] G.C. MÖNCH — Über die Interferenzfarben dünner Blättchen und die Bestimmung ihrer Dicke
Optik 9 (1952) 75

[22] J. KARLE and L.O. BROCKWAY — An Electron Diffraction Investigation of the Monomers and Dimers of Formic, Acetic and Trifluoroacetic Acids and the Dimer of Deuterium Acetate
J. Amer. Chem. Soc. 66 (1944) 574

[23] R.H. EWELL and H. EYRING — Theory of the Viscosity of Liquids as a Function of Temperature and Pressure
J. Chem. Phys. 5 (1937) 726

[24] R. MECKE, A. REUTER and R.L. SCHUPP — Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe: Dipolmoment und Assoziation
Z. f. Naturf. 4a (1949) 182

[25] K. LARK-HOROVITZ and E.P. MILLER — X-Ray Diffraction of Liquid Films
Phys. Rev. 43 (1933) 1060

[26] C.T. ZAHN — Freie Drehbarkeit und die Dipolmomente von Formamid, Äthylenchlorhydrin, Äthylenglykol, Äthylendiamin und Bernsteinsäurediäthylester
Phys. Z. 33 (1932) 525

[27] YIN LIN WANG — Über die Dipolmomente und innermolekularen Assoziationen von mehrwertigen Alkoholen
Z. phys. Chemie B 45 (1940) 323

[28] W.C. PIERCE — Fourier Analysis of X-Ray Scattering from Polyatomic Liquids
J. Chem. Phys. 5 (1937) 717

[29] H.A. STUART — Die Physik der Hochpolymere
I. Band, Springer Verlag 1952

[30] G. BRIEGLEB — Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur
Stuttgart 1937

[31] S.C. ABRAHAMS, J.M. ROBERTSON and J.G. WHITE — The Crystal and Molecular Structure of Naphthalene. Part II Structure Investigation by the Triple Fourier Series Method
Acta Cryst. 2 (1949) 238

[32] E. FISCHER — Dielektrische Relaxationsuntersuchungen zur Frage des inneren Feldes und zur Charakterisierung von assoziierten und nicht-assoziierten Dipolflüssigkeiten
Z. Phys. 127 (1949) 49

[33] E.G. COX — The Crystalline Structure of Benzene
Proc. Roy. Soc. A 135 (1932) 491

[34] G.W. STEWART and E.W. SKINNER — X-Ray Diffraction in Liquids: A Comparison of Certain Primary Alcohols and Their Isomeres
Phys. Rev. 31 (1928) 1

[35] B.V. THOSAR — Structure of Liquid Aliphatic Amines
J. Chem. Phys. 6 (1938) 654

[36] R. HOSEMANN — Röntgeninterferenzen an Strichgittern mit Flüssigkeitsunordnung
Z. Phys. 127 (1949) 16

[37] R. MECKE und A. REUTER — Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierter Stoffe. Teil 5: Dipolmoment und Assoziation von Alkoholen und substituierten Phenolen
Z. Naturf. 4a (1949) 386

[38] J.H. De BOER — The Influence of Van Der Waals Forces and Primary Bonds on Binding Energy, Strength and Orientation, with Special Reference to some Artificial Resins. Trans. Faraday Soc. (1936) 10

[39] J.D. BERNAL and R.H. FOWLER — A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions J. Chem. Phys. 1 (1933) 515

[40] B. v. BORRIES — Die Übermikroskopie, Berlin 1949

[41] A. EUCKEN — Assoziationen in Flüssigkeiten Z. f. Elektrochemie 52 (1948) 255

[42] R. HOSEMANN — Röntgeninterferenzen an Stoffen mit flüssigkeitsstatistischen Gitterstörungen Z. Phys. 128 (1950) 1

[43] P. DEBYE — The Influence of Intramolecular Atomic Motion on Electron Diffraction Diagrams J. Chem. Phys. 9 (1941) 55

[44] R.W. JAMES — Über den Einfluß der Temperatur auf die Streuung der Röntgenstrahlung durch Gasmoleküle Phys. Z. 33 (1932) 737

[45] W. Van Der GRINTEN — Temperatureinfluß und Verwendung von monochromatischer Strahlung bei der Streuung von Röntgenstrahlen an Tetrachlorkohlenstoffgas Phys. Z. 34 (1933) 609

[46] D. JOERCHEL — Beugungsmikroskopie polydisperser Systeme I. Interferenztheorie eines Haufwerks globulärer Teilchen Z. f. Naturf. 12a (1957) 123

[47] LANDOLT-BÖRNSTEIN — Band I,1, S. 369 und 373, 6. Aufl.

[48] D. JOERCHEL — Beugungsmikroskopie polydisperser Systeme II. Experimenteller Teil und Auswertung Z. f. Naturf. 12a (1957) 200

[49] R. HOSEMANN — Der ideale Parakristall und die von ihm gestreute kohärente Röntgenstrahlung Z. Phys. 128 (1950) 465

[50] P.M. MORSE — Unelastische Streuung von Kathodenstrahlen Phys. Z. 33 (1932) 443

Vorliegende Untersuchung wurde im I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Lassen für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. R. Hosemann für wertvolle Diskussionen.

Lebenslauf

Ich wurde am 7. 12. 1928 als Sohn des Kaufmanns Rudolf Roth und seiner Ehefrau Lisbeth, geb. Meinhold in Plauen geboren. Nach vierjähriger Volksschulzeit besuchte ich ab Ostern 1939 die Oberschule, war von 1944 bis Kriegsende Flakhelfer und legte 1947 in Oelsnitz/Vgtl. das Abitur ab.

Da das beabsichtigte Physikstudium aus zeitbedingten Gründen zunächst nicht möglich war, erlernte ich das Rundfunkmechanikerhandwerk und arbeitete nach abgelegter Gesellenprüfung als Laborant in einem elektroakustischen Forschungsinstitut.

Im Wintersemester 1950/51 begann ich an der Freien Universität Berlin das Physikstudium und legte nach 5 Semestern die Vordiplomprüfung ab. Von 1954 bis 1957 war ich studentische Hilfskraft im Physikalischen Anfängerpraktikum. In dieser Zeit begann ich die vorliegende Arbeit über Flüssigkeitsstrukturen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten A. Dinghas, G. Engel, E.J. Gumbel, K.P. Grotemeyer, R. Honerjäger, Frau K. Kanthack, H. Köhler, H. Lassen, W. Lautsch F.W. Levi, H. Lichte, R. Lorenz, G. Ludwig, K. Molière, J. Nitsche, H.H. Ostmann, M. Päsler, E. Ruska, P.W. Schenk, W. Stein, K. Ueberreiter.